ANNÉE 1947

THÈSES

N° 90

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LUCIEN CHAPON

Ingénieur chimiste I. C. T.
Licencié ès Sciences physiques

1re THÈSE. — Contribution à l'étude de la Polymérisation de l'acétylène par les métaux divisés.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 24 janvier 1948 devant la commission d'examen :

MM. MIGNONAC, Président.
PICHOT, Examinateur.
BEDOS, Examinateur.

ALBI
IMPRIMERIE COOPÉRATIVE DU SUD-OUEST
58, rue Séré-de-Rivières, 58

1947

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

Administration

MM. DUPOUY ..... Doyen.
MIGNONAC ..... Assesseur.

Honorariat

DELTHEIL ..... Doyen honoraire, Recteur honoraire.
DOP ..... Doyen honoraire.
BRACH ..... Professeur honoraire.
BOUASSE ..... » »
SOURISSEAU ..... » »
CLARENS ..... » »
CAMICHEL ..... » » , Membre de l'Institut.
MENGAUD ..... » »
BUHL ..... » »
DUFFOUR ..... » »

Professeurs

ROY ..... Mécanique rat. et appl., Corresp. de l'Institut.
DELTHEIL ..... Calcul différentiel et intégral.
VANDEL ..... Zoologie.
CATHALA ..... Chimie-physique et électrochimie.
MIGNONAC ..... Chimie générale.
DESPAX ..... Géologie appliquée et Hydrobiologie.
ESCANDE ..... Mécanique des fluides.
JACQUES ..... Mathématiques générales.
DUPOUY ..... Physique.
PICHOT ..... Physique.
GAUSSENS ..... Botanique.
CASTERAS ..... Géologie.
BÉDOS ..... Chimie.
CHALAUD ..... Botanique agricole.
CAPDECOMME ..... Minéralogie.

Professeurs sans chaire

NOUVEL ..... Zoologie.
DUPIN ..... Electrotechnique.
TEISSIÉ-SOLIER .... »
GALLAIS ..... Chimie.

Maîtres de conférences

MORQUER ..... Botanique.
RIVALS ..... Agriculture.

Chargé de cours

PALOQUE ..... Astronomie.

Chargé de conférences

DURAND ..... Astronomie.

Secrétariat

DUCROS ..... Secrétaire.

ANNÉE 1947

THÈSES

N° 90

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LUCIEN CHAPON

Ingénieur chimiste I. C. T.
Licencié ès Sciences physiques

1re THÈSE. — Contribution à l'étude de la Polymérisation de l'acétylène par les métaux divisés.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 24 janvier 1948 devant la commission d'examen :

MM. MIGNONAC, Président.
PICHOT, Examinateur.
BEDOS, Examinateur.

ALBI
IMPRIMERIE COOPÉRATIVE DU SUD-OUEST
58, rue Séré-de-Rivières, 58

1947

A MES CHERS PARENTS

A MA FIANCEE

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A mon cher Maître

M. GEORGES MIGNONAC

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE DE TOULOUSE

A tous mes professeurs et chefs de travaux

de l'Institut de Chimie

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude

de la

Polymérisation de l'Acétylène

par les Métaux divisés

INTRODUCTION

En réalisant, en 1863, la synthèse directe de l'acétylène à partir de ses éléments, Berthelot (1) fit de ce carbure le pivot et le point de départ de la synthèse organique.

Jusqu'à cette date les chimistes avaient considéré la synthèse des composés organiques du carbone, comme l'apanage exclusif de la vie des cellules animales et végétales, et la chimie organique avait pour but l'étude des substances que produisait la décomposition ménagée des produits d'origine physiologique. Le chimiste était impuissant à faire le chemin inverse, et la combinaison directe des éléments n'avait jamais fourni de substance dite organique. Faisaient exception deux ou trois corps dont l'urée, mais la formation de ces substances « placées, d'après Berzelius, sur la limite extrême entre la composition organique et la composition inorganique », et situées en dehors des cadres les plus caractéristiques de la chimie organique, était si particulière qu'elle n'avait même pas ébranlé le préjugé de la force vitale.

L'expérience de Berthelot ouvrait en chimie organique la voie à la synthèse. Dans son livre « La Synthèse Chimique », paru en 1880, ce savant présente ainsi l'acétylène :

« Le carbone et l'hydrogène, loin d'être rebelles à toute union « immédiate comme on l'avait cru si longtemps, le carbone et l'hydro- « gène libres se combinent directement sous l'influence de l'arc élec- « trique ; ils s'unissent dans les rapports les plus simples qui puissent « être conçus, je veux dire à atomes égaux et ils forment un carbure « d'hydrogène, un gaz, l'acétylène. Telle est aujourd'hui la base la « plus simple et la plus démonstrative de la chimie organique.

« L'acétylène n'est pas un être isolé, mais il produit à son tour, « par des transformations immédiates, une multitude d'autres compo- « sés. Arrêtons-nous seulement à la formation des carbures d'hydrogène. « L'acétylène et l'hydrogène combinés à volumes égaux donnent l'éthy- « lène, ce dernier chauffé avec une nouvelle quantité d'hydrogène « donne l'éthane, l'éthane décomposé à la température du rouge donne « le méthane...

« Non seulement l'acétylène forme ainsi les carbures d'hydrogène « les plus simples par son union avec l'hydrogène, mais on peut le « condenser toujours directement et sous l'influence de la chaleur, ce « qui réalise la synthèse du benzène et de nouveaux carbures : le « styrolène, la naphtalène, l'anthracène, etc... Ces nouveaux carbures « modifiés à leur tour sous l'influence de la chaleur, ou combinés avec

« l'hydrogène, engendrent tous les autres composés hydrocarbonés.
« Bref, l'acétylène étant obtenu, il devient l'origine de la formation
« expérimentale de tous les carbures d'hydrogène...

« Une fois les carbures obtenus, ils deviennent à leur tour le point
« de départ de la synthèse des alcools. »

Ces quelques lignes illustrent remarquablement l'importance de cette découverte et l'étendue immense du champ de synthèse qui s'ouvrait devant le chimiste organicien.

Ce qu'il faut remarquer, c'est la simplicité avec laquelle on pouvait désormais préparer les différents carbures d'hydrogène puisqu'un simple chauffage de l'acétylène avec ou sans hydrogène, était suffisant pour obtenir une très grande variété d'hydrocarbures.

Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que Berthelot ait étudié dès le début, avec un soin particulier, les transformations que subissait l'acétylène, lorsqu'on le soumettait sous différentes conditions, à l'action de la chaleur.

A la suite des travaux de Moissan et Buîlier, en 1894 (2, 3, 4), l'acétylène jusque-là produit de laboratoire, devint susceptible d'être préparé en grandes quantités et, dans les premières années du siècle, de nombreux chercheurs parmi lesquels il faut citer : Moureu, Sabatier, Iotsich, Grignard, Lebeau, contribuèrent à son étude.

Il entra bientôt dans le domaine de l'industrie, où son aptitude réactionnelle remarquable lui valut une place dont l'importance n'a cessé de s'accroître.

Aujourd'hui ses applications sont extrêmement nombreuses et variées ; pour ne citer que les principales, disons que :

— Par hydratation, il fournit l'acétaldéhyde, point de départ de la synthèse de l'acide et de l'anhydride acétiques, indispensables aux industries de la cellulose ;

— Par fixation des halogènes, il conduit aux solvants chlorés ;

— Par fixation des hydracides ou de l'acide acétique, il conduit aux dérivés vinyliques dont l'importance est grande dans l'industrie des matières plastiques ;

— Par polymérisation au contact du chlorure cuivreux, il donne le vinylacétylène conduisant aux caoutchoucs synthétiques du type chloroprène, et le divinylacétylène, à partir duquel on prépare des huiles siccatives douées de propriétés remarquables ;

— Par décomposition, on obtient le noir d'acétylène très utilisé en peinture et pour la charge du caoutchouc ;

— Enfin plus récemment, à la suite des travaux de Reppe, on a pu fixer directement l'acétylène à de nombreux groupements fonctionnels organiques et obtenir de nouvelles substances dont la technique s'est immédiatement emparée.

L'acétylène pur est cependant un gaz cher, aussi le réserve-t-on pour les usages dans lesquels il est indispensable. Pour cette raison, il

n'est pas utilisé à la synthèse des carburants, malgré la facilité avec laquelle il fournit des essences volatiles. On n'emploie à cette fin que des mélanges pauvres en acétylène obtenus par décomposition thermique du méthane.

Parmi la foule de réactions dont l'acétylène est le siège, et qui sont conséquence de son caractère non saturé, nous voudrions arrêter notre attention sur la facilité avec laquelle il peut se condenser avec lui-même pour donner des polymères de nature extrêmement variée.

Avant de passer en revue les résultats des recherches qui ont été faites jusqu'à nos jours, il nous a semblé utile, pour comprendre l'évolution des travaux, de donner rapidement les lois générales de la polymérisation qui ont été dégagées de l'étude expérimentale de nombreuses substances.

Caractères généraux de la polymérisation

On dit qu'un corps se polymérise lorsque plusieurs molécules de celui-ci s'unissent entre elles pour former une nouvelle molécule de même composition centésimale dont le poids moléculaire est un multiple de celui de la molécule initiale.

On a constaté sur de nombreux exemples que la polymérisation était liée à la présence d'une ou plusieurs liaisons non saturées et que certaines associations de liaisons dans la molécule augmentaient, d'une manière considérable, l'aptitude à la polymérisation. Tel est le cas des liaisons éthyléniques conjuguées (Butadiène et ses dérivés, acroléine, etc...).

La polymérisation se fait avec ouverture d'un certain nombre de liaisons non saturées et les valences libres sur chaque molécule monomère s'unissent entre elles en formant les nouvelles liaisons. Le polymère est donc plus saturé que son monomère.

Si l'on envisage la thermochimie de la réaction, l'on voit que la transformation d'une liaison éthylènique en liaison simple (dans le cas d'un carbure à poids moléculaire peu élevé) se fait avec un dégagement de chaleur à peu près constant. La transformation

$$\text{C}{=}\text{C} \longrightarrow \text{-C}{-}\text{C-}$$

dégage 16 Cal. Le passage de la liaison acétylènique à la liaison éthylènique se fait avec un dégagement de chaleur beaucoup plus important puisqu'il libère 35 Cal.

Alors que dans certains cas, la polymérisation a lieu spontanément à la température ordinaire, avec une rapidité telle qu'il est difficile d'isoler le monomère, dans d'autres cas elle ne peut être observée qu'à la condition d'élever suffisamment la température.

Soumettre une substance polymérisable à une température plus ou moins élevée, c'est lui communiquer une quantité d'énergie plus ou moins grande sous forme calorifique, mais d'autres sources d'énergies peuvent être employées pour provoquer la polymérisation : rayon-

nement sous ses différentes formes, électricité. Il est facile pour ces deux formes d'énergie de régler l'intensité de la source.

La nature des parois a une grande influence sur le cours de la polymérisation. Il en est de même de certains catalyseurs que l'on introduit pour orienter la polymérisation dans un sens déterminé. Dans quelques rares cas, on a pu mettre en évidence des composés instables d'addition du catalyseur et du produit en réaction. Les phénomènes sont alors très complexes et les échanges énergétiques intermédiaires sont à peu près inconnus.

Polymérisation de l'acétylène

a) Polymérisation brutale :

Dès le début, Berthelot avait compris tout l'intérêt que présentait l'aptitude particulière de l'acétylène à donner des produits variés de polymérisation. Aussi étudia-t-il spécialement cette propriété sous l'action de différentes influences extérieures : chaleur, effluve.

Les savants qui se sont penchés après lui sur les mêmes phénomènes ont observé une polymérisation rapide avec formation de produits liquides ou solides de poids moléculaire très élevé.

Le caractère remarquablement endothermique de la triple liaison de l'acétylène (51 Cal.) rend la condensation difficile à maîtriser. En effet, si l'on conduit les expériences sans précautions spéciales, la polymérisation, une fois déclenchée, ne s'arrête pas aux premiers termes, mais l'on arrive rapidement aux polymères de degré élevé qui ne possèdent qu'une réactivité faible ou nulle. C'est la raison pour laquelle les premiers polymères linéaires de l'acétylène n'ont été découverts que beaucoup plus tard.

Parmi les polymères légers, un trimère, le benzène, présente une stabilité exceptionnelle, aussi pendant longtemps a-t-il été considéré comme le produit le plus simple de la polymérisation. Le mécanisme des réactions intermédiaires est resté longtemps inexpliqué en raison de la complexité des produits résultants. Ceux-ci peuvent avoir une structure différente selon le caractère énergétique de l'agent de condensation employé, mais dans tous les cas, l'on arrive à des polymères ou produits de condensation de poids moléculaire élevé, dont certains sont insolubles dans tous les solvants :

La chaleur (5 à 14) provoque la condensation de l'acétylène en un mélange de carbures lourds principalement aromatiques.

L'effluve (14 à 20) conduit à des résines brunes de haute condensation en carbone, dont certaines sont insolubles dans tous les solvants. Berthelot, opposant le caractère explosif de leur décomposition à la grande stabilité du benzène, en avait déduit que leur structure devait être plus voisine de celle de l'acétylène que de celle du benzène.

La lumière (21 à 24) conduit à un polymère brun clair insoluble lui aussi, mais qui ne fixe pas l'oxygène.

Les rayons alpha (25, 26), les rayons cathodiques (28 à 30), les champs magnétiques à haute fréquence (27) conduisent aux mêmes résultats que la lumière.

Les métaux divisés agissent à température relativement inférieure à celle qui est nécessaire pour la pyrolyse seule et conduisent à la décomposition de l'acétylène en ses éléments. Cette décomposition est accompagnée de condensations secondaires, et l'on observe la formation de petites quantités de goudrons. Le nickel, le cobalt, le fer, le platine, présentent les réactions les plus caractéristiques (31 à 37). Le cuivre aux environs de 200-300° C, conduit selon une réaction particulière, à la formation d'un solide brun amorphe, analogue au liège, totalement inerte, et insoluble dans tous les solvants : le cuprène. Sa formation est accompagnée de la condensation d'une petite quantité d'hydrocarbures aromatiques.

Autres catalyseurs. Beaucoup de substances ont été étudiées, rien de particulier n'est à mentionner sur leur activité qui se manifeste par la formation de goudrons et d'huiles complexes.

b) Polymérisation ménagée, Polymères linéaires

Jusqu'en 1929, il était admis que le produit le plus simple des polymérisations était le benzène C^6H^6.

A partir de 1927, M. Mignonac, étudiant l'action de l'effluve sur l'acétylène, fut frappé par l'existence de composés non saturés fixant l'oxygène et il pensa qu'il s'agissait de polymères linéaires. Il chercha alors à limiter la condensation aux premiers termes et, à cette occasion, il mit au point une technique expérimentale permettant de soustraire rapidement à l'agent de condensation les produits formés initialement et d'éviter leur transformation ultérieure par un refroidissement immédiat à — 78° dans un condenseur plongé dans un mélange de neige carbonique et d'acétone.

En 1929, en collaboration avec M. Vanier de Saint-Aunay (38), il mettait en évidence, pour la première fois, la polymérisation linéaire de l'acétylène en identifiant, dans les produits condensés, trois carbures en C^6H^6, isomères linéaires du benzène, le dipropargyle, $HC{\equiv}C{-}CH^2{-}CH^2{-}C{\equiv}CH$

le métyl³pentadiine $HC{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}{-}C{\equiv}CH$

et l'hexadiène-ine ou divinylacétylène $CH^2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH^2$

Pour expliquer ces réactions, il admettait la formation intermédiaire d'un dimère, le vinylacétylène : $CH^2{=}CH{-}C{\equiv}CH$

Cette polymérisation allait bientôt se révéler aussi générale que la polymérisation cyclique.

En 1930, Nieuwland (39-40), étudiant la polymérisation de l'acétylène par le mélange — chlorure cuivreux-chlorure d'ammonium — isolait le divinylacétylène et, l'année suivante, le monovinylacétylène, premier terme de la polymérisation (41).

En 1934, MM. Mignonac et Ditz (42) reprenaient l'étude de la polymérisation thermique en soumettant l'acétylène à l'action de la chaleur pendant un temps très court et en condensant immédiatement les produits formés à basse température.

Ils mettaient en évidence deux polymères C^4H^4, dont l'un fut identifié au vinylacétylène de Nieuwland. L'autre est un gaz jaune, très instable, appelé chlorène par ces auteurs.

Cette étude fut reprise, en 1943, par MM. Mignonac et Ciquier (43) qui firent le spectre d'absorption du chlorène dans le visible. Ce gaz ne put être isolé à l'état pur en raison de son instabilité.

Une technique expérimentale analogue a été appliquée à l'action du rayonnement ultra-violet d'une lampe à vapeur de mercure en quartz, sur l'acétylène, par M. Mignonac et Mlle Monteil en 1946 (44), qui montrèrent la formation de quantités assez importantes de polymères volatils formés essentiellement d'un mélange de vinylacétylène et de benzène. La présence de vinylacétylène confirmait les résultats entrevus par Kemula et Mrazek en 1934 (45).

L'étude des spectres d'absorption des vapeurs des liquides condensés montra, en outre, la présence de bandes d'absorption correspondant à des carbures non identifiés et différents de ceux rencontrés jusqu'ici dans les expériences précédentes sur l'action de la chaleur et de l'effluve sur l'acétylène.

Il faut noter qu'en 1942 (55) Cherton a repris la polymérisation de l'acétylène sous l'influence de l'effluve haute-fréquence et de la lumière.

Il a indiqué dans les spectres d'absorption des vapeurs des carbures condensés, la présence des trois bandes du diacétylène (2.204, 2.311, 2.429 A°).

Il a proposé un mécanisme de polymérisation faisant du diacétylène le terme intermédiaire entre l'acétylène et ses polymères.

Si cette hypothèse permet d'interpréter la formation des polymères du type cuprène, le mécanisme basé sur l'activation de l'acétylène, qui fait du monovinylacétylène le terme initial de la polymérisation, permet une interprétation plus générale.

Action du nickel divisé sur l'acétylène en présence d'hydrogène

Les remarquables travaux effectués en 1899 par Sabatier et Senderens (46 à 51) ont montré que le nickel divisé provoque la fixation de l'hydrogène sur une multitude de composés non saturés du carbone. La généralité des applications de ce procédé très simple d'hydrogénation lui a valu une place de premier plan dans la chimie organique.

La réaction clé de cette découverte est loin d'être une réaction simple. C'est en faisant passer sur du nickel réduit un mélange d'acétylène et d'hydrogène que Sabatier constata la production d'éthylène et d'éthane. Mais simultanément se produisaient des phénomènes secondaires très importants eux aussi : la condensation de mélanges d'hydrocarbures liquides dont la composition se rapprochait selon les

conditions expérimentales qui leur avaient donné naissance, des pétroles naturels de différentes origines.

La formation des hydrocarbures liquides a été interprétée alors, comme le résultat du regroupement de radicaux hydrocarbonés provenant de la rupture de la molécule d'acétylène au contact du catalyseur par suite d'un phénomène thermique.

Cependant la grande diversité des carbures obtenus par Sabatier au cours de ses expériences nous permettait de supposer que l'action thermique était insuffisante pour rendre compte de telles variations et qu'il fallait envisager des phénomènes de polymérisation.

Nous nous sommes proposés, dans le présent travail, de reprendre l'étude de cette réaction en vue de préciser son mécanisme. Nous nous sommes attachés à déterminer avec soin les conditions de la réaction, et nous avons tout d'abord essayé de mettre en évidence la polymérisation proprement dite, en recherchant les premiers termes de celle-ci, dans le cas de l'acétylène pur et du mélange acétylène-hydrogène.

Nous nous sommes inspirés des travaux précédemment effectués dans le laboratoire de M. Mignonac, dont nous venons de donner les grandes lignes.

Il nous a paru essentiel de mettre en œuvre des réactions modérées pour éviter que l'élévation de température qui accompagne l'hydrogènation et la polymérisation de l'acétylène ne modifie le phénomène en le doublant d'une polymérisation thermique. Nous avons opéré à température aussi basse que possible et sous pression réduite.

Nous avons fait ensuite des essais avec le vinylacétylène, premier terme de la polymérisation de l'acétylène, dans le but de définir sa réactivité dans les mêmes conditions expérimentales.

La polymérisation au contact du cuivre a été étudiée de la même manière.

Dans une deuxième partie, nous avons reproduit les expériences qui avaient conduit Sabatier à la formation des pétroles, mais en évitant l'incandescence du catalyseur, et en condensant à basse température les produits formés. Nous avons fait ensuite une étude des carbures légers au moyen des spectres Raman, dans le but de préciser leur nature, en vue de déterminer le mécanisme de leur formation.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons fait le résumé des résultats obtenus et nous avons proposé et discuté un mécanisme de réaction.

Ce travail a été effectué, au cours des années 1944 à 1947, dans le laboratoire de M. le Professeur Mignonac.

C'est à son dévouement que, pendant la période difficile de l'occupation, je dois d'être resté à son laboratoire où j'ai pu apprécier toute sa bienveillance et l'excellence de ses conseils. Qu'il me soit permis

de présenter ici à mon maître l'hommage de ma profonde reconnaissance et de ma respectueuse affection.

Je tiens à remercier également MM. les Professeurs Pichot et Bédos, qui ont bien voulu prendre part à la soutenance de cette thèse.

Enfin, je ne saurais oublier la Direction Générale des Etablissements Francolor, à la générosité de laquelle je dois d'avoir pu mener à bien et publier ce travail. Je la prie de bien vouloir trouver ici mes bien vifs remerciements.

PREMIÈRE PARTIE

Action polymérisante des métaux divisés nickel et cuivre Recherche des carbures instables

CHAPITRE PREMIER

Action catalytique du nickel divisé sur l'acétylène

I. — Historique

En 1866, Berthelot (5) cherchant à préparer des carbures métalliques, en généralisant la méthode d'union directe de l'acétylène aux métaux (méthode donnant de bons résultats avec les alcalins) constatait que ce gaz chauffé légèrement en présence de fer divisé était le siège « d'une destruction rapide avec formation de carbures empyreumatiques, de charbon, d'hydrogène, sans production d'acétylure de fer ».

Dans le même ordre d'idées, Moissan et Moureu (52) en 1896, cherchaient quel pouvait être le comportement de l'acétylène placé dans des conditions identiques à celles réalisées par Berthelot, au contact de métaux présentant une grande porosité donc une grande surface de contact. Les métaux employés étaient Ni, Fe, Co, réduits de leurs oxydes à une température aussi basse que possible dans un courant d'hydrogène pur et sec (ces trois métaux conduisent à des résultats peu différents, le nickel présentant le maximum d'activité). Ces auteurs constatèrent que dès que l'acétylène est en contact avec le métal, ce dernier est le siège d'une vive incandescence. Il se produit un brouillard se condensant en gouttelettes jaunes sur les parois froides du tube, du carbone pulvérulent se dépose abondamment sur le nickel, en quantité telle que le tube est obstrué au bout de deux à trois minutes. Le courant gazeux étant arrêté, l'incandescence cesse. Le carbone pulvérulent qui remplit le tube contient le nickel disséminé dans toute sa masse. Les produits liquides renferment une forte proportion

de benzène, accompagné de tous les produits qui peuvent se former dans l'action de la chaleur et dont la formation a été magistralement étudiée par Berthelot (5 à 9).

L'étude des gaz montra que :

— tant qu'il n'y a pas incandescence, l'acétylène n'est pas modifié ;

— dès qu'il y a incandescence, on recueille de l'hydrogène pur.

Peu de temps après, Sabatier et Senderens (46) reprenaient ces expériences. L'analyse des produits gazeux et l'étude des carbures liquides montraient la formation de carbures saturés et éthylèniques ainsi que de carbures cycloforméniques.

Il se produisait un fait nouveau : il y avait fixation d'hydrogène sur l'acétylène et le benzène, au contact du nickel.

Outre son intérêt propre, cette réaction a été le point de départ qui devait permettre d'instituer la méthode fondamentale d'hydrogènation catalytique par les métaux divisés dont la fécondité devait se révéler considérable en chimie organique.

Reprenant en 1899 l'action du nickel sur un mélange à proportions variables d'hydrogène et d'acétylène, Sabatier et Senderens observaient les faits suivants :

— un échauffement du nickel d'autant plus grand que le pourcentage d'acétylène dans le mélange est plus grand ;

— une proportion de produits liquides croissant avec la température du catalyseur, très faible au début avec peu d'acétylène, devenant plus grande à mesure que le pourcentage augmente et renfermant des carbures éthylèniques et aromatiques ;

— finalement, l'incandescence signalée par Mourcu.

A titre indicatif, avec un mélange gazeux formé de deux volumes d'hydrogène pour un d'acétylène, ils obtenaient à la sortie un mélange renfermant 79,1 % d'éthane, 15 % d'éthylène, 5,3 % d'acétylène.

Les produits liquides, presque tous volatils à une température inférieure à 140°, étaient formés surtout de carbures saturés, avec de petites quantités de carbures éthylèniques et d'un peu de carbures aromatiques.

Suivant les conditions expérimentales, température et composition des gaz, les mêmes auteurs pouvaient obtenir à volonté des liquides condensés dont la composition rappelait sensiblement celles des pétroles de diverses origines,

— soit des carbures saturés de C^5 à C^{11}, renfermant une très faible quantité d'aromatiques analogues aux pétroles de Pensylvanie ;

— soit des carbures formèniques et cycloformèniques analogues aux pétroles du Caucase ;

— soit des carbures cycliques non saturés analogues aux pétroles de Galicie.

Cette expérience si simple qui permettait de reproduire en laboratoire les trois principales espèces de pétroles suggéra à Sabatier une hypothèse, séduisante à cette époque, sur leur formation par voie minérale : l'acétylène, résultant de la décomposition par l'eau des

carbures métalliques présents dans le sol, se condensait en pétroles au contact des métaux divisés contenus dans les roches.

Sabatier proposait pour cette réaction le mécanisme suivant : au contact du nickel incandescent, il y avait pyrolyse de l'acétylène avec mise en liberté de radicaux $-\dot{C}H$, $-\dot{C}-$, $-H$, libres. Ceux-ci s'unissaient par la suite pour donner les carbures identifiés par Berthelot dans le cas de la pyrolyse pure. A leur tour ceux-ci étaient hydrogènes dans une certaine proportion sur le nickel suivant la zone incandescente.

Depuis cette date, le nombre des mémoires relatifs à l'action de l'acétylène sur le nickel a augmenté très rapidement. Les chercheurs ont essayé de déterminer les conditions optima en vue de l'orientation de la réaction vers un but bien défini : préparation de l'éthane, de l'éthylène, du benzène, de produits liquides (pétroles synthétiques), de carbone pulvérulent pour la charge du caoutchouc, etc.. Les conditions ont été variées dans de très larges mesures : emploi de solvants, de catalyseurs mixtes, dilution des gaz par de l'azote, de la vapeur d'eau.

Récemment (1942) Petrov et Antsus (58) ont fait l'analyse des liquides obtenus par polymérisation hydrogénante de l'acétylène au contact du nickel et déterminé la constitution des carbures en C^6 et C^8.

Ils ont identifié les carbures suivants :

Ethyléniques : Hexènes $^{1\ 2}$ et ^{3} — Méthyl^{3}pentène^1 Méthyl^{3}pentène^2 — Méthyl^{2}pentène^1 — Méthyl^{2}pentène^2 — Diméthyl $^{2\ 3}$ butène^2 — Méthyl^{3}hexène — Méthyl$^{2\ 3\ 4}$ heptènes

Dioléfines : Hexadiène $^{1\ 5}$ — Méthyl^{3}pentadiène $^{1\ 4}$ — Méthyl^{2}pentadiène $^{2\ 4}$

Saturés : Hexane — Méthyl^{3}pentane — Méthyl^{2}pentane —

Nous verrons plus loin que la présence de certains de ces carbures est confirmée par les résultats de nos expériences.

Tous ces carbures ont une structure conforme à celles qui découlent du mécanisme que nous proposons.

De l'ensemble de tous ces travaux, il ressort que l'on ne connaît que les grandes lignes de l'action des métaux divisés sur l'acétylène, et il était particulièrement intéressant d'approfondir le mécanisme de cette importante réaction.

II. — L'Appareil

Nous avons construit un appareil (figure 1) analogue à celui dont M. Mignonac s'est servi pour l'étude physique des catalyseurs, permettant un travail aisé sur les gaz en circulation :

— à pression voulue et constante entre 1 mm et 760 mm de mercure ;

— à température uniforme, soigneusement contrôlée et constante.

Le montage employé permet :

— de démonter et remonter facilement l'appareil sans crainte de fuites grâce à l'emploi de joints rodés ;

— de lire commodément les pressions ;

— de prélever un échantillon de gaz à n'importe quel moment de l'expérience.

Il se compose essentiellement d'un tube à catalyse et d'une chute à mercure dont le rôle est de faire circuler les gaz. Un jeu de robinets permet d'isoler les différentes parties et de faire toutes les combinaisons utiles.

Les gaz sont introduits dans l'appareil par le robinet R^2, ils passent sur le catalyseur contenu dans le tube T^1 de 50 cm de long et de 16 mm de diamètre intérieur. Un four bien calorifugé, constitué d'un bloc d'aluminium perforé, chauffé par une résistance de 300 W. enroulée bien uniformément, permet de porter le tube entier à une température homogène. Le four est muni d'un dispositif thermostatique composé d'un système à dilatation et d'un relai. La température peut être facilement réglée au degré voulu et se maintient constante à deux degrès près. Le contrôle permanent se fait au moyen d'un couple thermo-lectrique.

Le dispositif employé pour le tube à catalyse permet d'éloigner le four en faisant glisser ce dernier sur des rails. On peut ainsi vérifier à tout moment la marche d'une expérience. De plus, si l'on opère à la température ordinaire, il est commode d'éloigner le four, immédiatement après réduction de l'oxyde de nickel.

Pour la réduction, l'oxyde est placé en mince traînée dans le tube chauffé à 250-300° C. L'hydrogène sec est introduit par R^2 et s'échappe par le robinet R^3 muni d'un compte bulles. On évite soigneusement l'introduction de vapeur d'eau dans le reste de l'appareillage, en particulier dans la chute à mercure. Si l'on veut faire circuler le gaz sur le catalyseur, on met en circuit le condenseur C refroidi ou non et le tube d'appel de la chute à mercure. Le débit de celle-ci est réglé par la pince à vis P et varie de 0 à 1,5 cc/sec.

L'extrémité du capillaire de chute peut à volonté déboucher sous la surface libre du mercure contenu dans le réservoir V, ce qui permet les prélèvements de gaz, ou bien sous la cloche T^2, dans laquelle on peut stocker les gaz pour les envoyer soit dans la cuve à absorption T^3, soit à nouveau sur le catalyseur.

La pression dans l'appareil se lit sur le manomètre M jusqu'à 12 cm, et sur la cloche T^2 pour des pressions comprises entre 12 et 76 cm.

Par le jeu des robinets R^4 et R^5, on peut vider séparément n'importe quelle partie de l'appareil au moyen de la chute ; les liquides condensés peuvent être distillés dans l'ampoule A dans laquelle on a fait le vide au moyen d'une pompe à palettes par l'extrémité libre du robinet R^5. Le manomètre M permet là encore de connaître la tension de vapeur des liquides en question.

Pour l'étude spectrale des gaz et vapeurs, on a intérêt à tirer sur une même plaque, une série de spectres sous des pressions qui dimi-

nuent chaque fois de moitié. Le volume compris entre les robinets R^1, R^6 et la chute a été fait de telle façon qu'il soit sensiblement égal à celui de la cuve à absorption T^3. De cette façon, il suffit de vider complètement, au moyen de la chute, l'intervalle indiqué, puis d'ouvrir le robinet R^6 pour avoir dans la cuve une pression moitié moins forte. Ceci présente un intérêt particulier pour les pressions inférieures au millimètre pour lesquelles la lecture directe ne présente qu'une précision illusoire et facilite grandement le travail dans tous les cas.

La cuve à absorption, de volume relativement restreint, a été construite au laboratoire. Elle est faite d'un tube en pyrex de 26 cm de long et de 16 mm de diamètre ; elle présente à ses deux extrémités deux collerettes sur lesquelles sont collées à la picéine deux faces planes en quartz. Elle est munie d'un robinet et s'adapte sur la trompe par un joint rodé. Nous avons été amenés à lui adjoindre un petit appendice B, que l'on peut à volonté mettre en communication avec la cuve. Il est destiné à recevoir les réactifs susceptibles de se combiner avec l'un des composants gazeux.

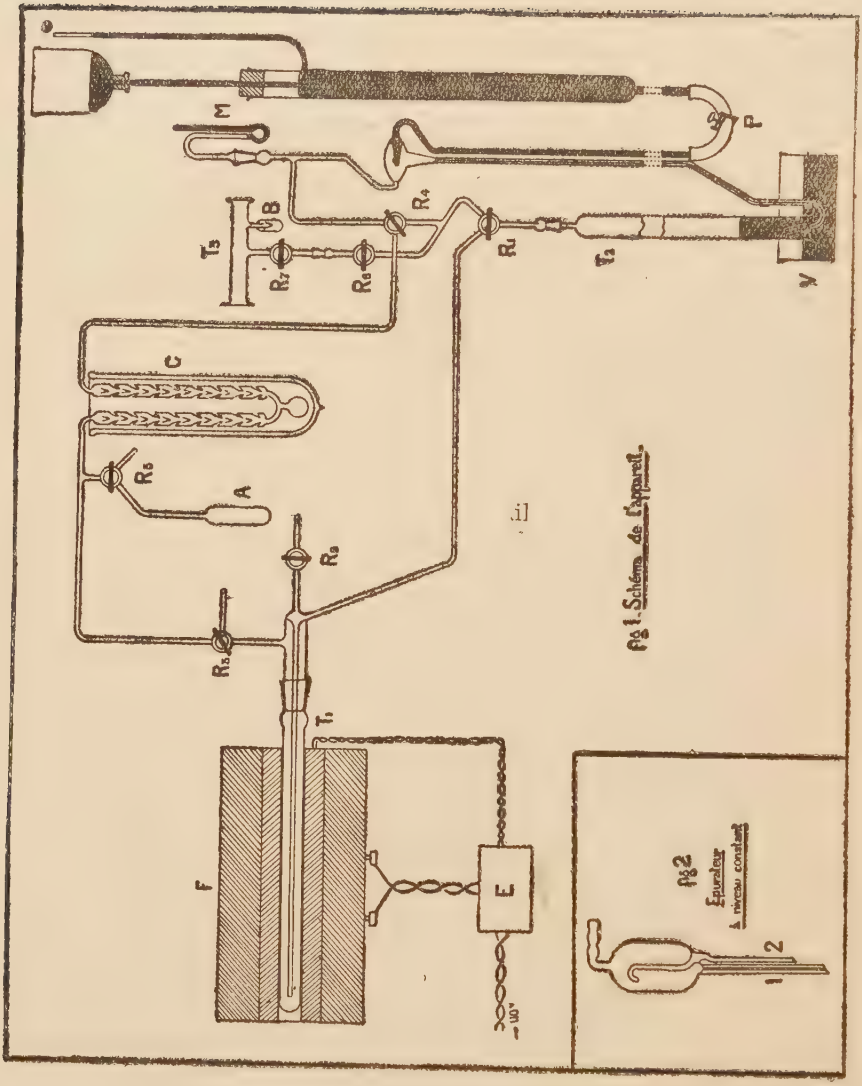
L'appareil est précédé d'un groupe purificateur formé de barboteurs renfermant : du mélange sulfo-chromique, une solution à 10/100 de sulfate de cuivre acidulé, une solution de pyrogallate de potasse, de l'acide sulfurique à 66°B et d'un tube desséchant à chlorure de calcium (1).

En raison des faibles quantités de gaz dont nous disposions, et pour pouvoir suivre la marche d'une expérience sans en modifier sensiblement les conditions, nous avons été amenés à construire un appareil permettant l'analyse sur des quantités de gaz de l'ordre du 1/10 cc. Nous nous sommes inspirés des travaux de Blacet et Leighton (53). La capacité totale de notre appareil est de 51 mm^3. La précision des mesures est toujours supérieure à 1/100. Elle est limitée par l'effet capillaire à l'intérieur de la burette. Celui-ci est conditionné par la propreté de la surface du mercure, sur laquelle on ne saurait trop insister.

Les réactifs sont ceux qui sont indiqués par les auteurs américains ; ils nous ont donné toute satisfaction. Nous avons été amenés à modifier la technique d'absorption de l'oxygène car l'on sait que l'oxydation du phosphore blanc se produit mal en présence de certains carbures d'hydrogène. Nous avons utilisé le mode opératoire suivant :

Dans une éprouvette renversée sur le mercure et portée par le support tournant on introduit 1 cc d'eau, 3 dgr de potasse, 2 dgr de pyrogallol fondu. Le pyrogallate se fait à l'abri de l'air. Pour l'emploi, on introduit le support poreux dans le réactif, on enlève l'excès de ce dernier avec un morceau de papier filtre sous le mercure et on introduit le réactif dans le gaz. Deux essais suffisent en général pour absor-

(1) L'acétylène industriel livré en cylindres renferme parfois une certaine proportion d'air ; ainsi s'explique le pourcentage d'azote rencontré dans certaines analyses. La présence d'azote ne modifie en rien les résultats de nos expériences.


M
P
B
R4
R2
R3
R1
T3
V
C
R5
A
R6
R7
T1
F
E
-80°
Fig 1. Schéma de l'appareil.
Fig 2
Epurateur
à niveau constant
1
2

ber tout l'oxygène présent dans une prise d'essai de 10 mm³, l'absorption est complète en 10 min. Avant la lecture des volumes on enlève l'humidité par un absorbeur à potasse (2).

III. — Partie expérimentale

A) Essais à la température ambiante

Les expériences décrites ci-après concernent l'action catalytique du nickel sur l'acétylène ou sur des mélanges de ce gaz avec une quantité très faible d'hydrogène, à la température ordinaire et sous des pressions comprises entre 10 et 760 mm de mercure.

Préparation de l'oxyde de nickel et du catalyseur

Du nitrate de nickel pur est calciné dans une capsule de platine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. La masse compacte ainsi obtenue est broyée au mortier et mise à calciner à nouveau au rouge sombre en remuant avec une spatule de nickel jusqu'à ce que l'oxyde se présente sous forme d'une poudre grise très mobile. L'oxyde ainsi obtenu ne renferme plus de nitrate.

Pour la réduction le four est chauffé vers 280° et l'on fait passer pendant 24 heures un courant lent d'hydrogène sur 3 grammes d'oxyde disposés en traînée dans le tube. La réduction s'opère lentement. Lorsqu'elle est terminée, l'eau formée est chassée par le robinet R^3 par un courant plus rapide d'hydrogène, pendant que les tubes sont légèrement chauffés à la flamme.

Le reste de l'appareil est alors mis en relation avec le tube T^1 et purgé de tout l'air qu'il contient par un courant d'hydrogène.

Acétylène seul

Dans l'appareil préalablement vidé de l'hydrogène qu'il contenait et purgé des dernières traces par un courant très faible d'acétylène sous 1 cm de pression, on introduit progressivement de l'acétylène purifié jusqu'à la pression atmosphérique. Conformément à ce que l'on

(2) Pour nettoyer en permanence la surface du mercure et, de plus, pour assurer un niveau constant, nous avons imaginé le petit appareil suivant que nous décrirons en raison de la facilité de travail qu'il procure (fig. 2). Il fonctionne comme la remontée classique d'une chute à mercure. Sa hauteur est de 25 cm environ, la capacité de la boule est de 75 cc ; le tube supérieur est mis en relation avec une trompe à eau. Le mercure s'accumule dans la boule jusqu'à ce que le niveau affleure le tube 2. A ce moment-là, comme le débit du mercure dans le tube 1 est inférieur à celui du tube 2, celui-ci aspire des bulles d'air et des gouttes de mercure ; cette aspiration nettoie en permanence la surface du mercure de tout ce qui peut la souiller. Les impuretés s'accumulent dans la boule, d'où elles ne peuvent s'échapper. Ce dispositif s'est montré d'une efficacité parfaite.

avait déjà observé, aucune condensation n'a lieu (46). En élevant progressivement la température, on constate que la condensation ne commence qu'aux environs de 150°C. Elle se traduit par une diminution de pression des gaz dans l'appareil, celle-ci passant de 760 mm à 380 mm au bout de 10 minutes. Cette expérience nous donne la valeur de la limite inférieure de la température de réaction de l'acétylène seul sur le nickel.

Introduction progressive d'hydrogène — Premières constatations

Si à l'acétylène introduit sous 100 mm de mercure, à la température ambiante (7° à 20°C) avec les précautions précédemment décrites, nous ajoutons une petite quantité d'hydrogène, nous constatons qu'immédiatement une condensation se produit. La pression du mélange gazeux diminue et se stabilise au bout d'un certain temps, à une valeur limite. Si nous introduisons une nouvelle quantité d'hydrogène, le même phénomène se reproduit, on arrive à une nouvelle limite et cela peut être répété un certain nombre de fois. Ce fait, d'importance capitale, montre que la condensation à la température ambiante est intimement liée à la présence d'hydrogène. La réaction qui se produit en présence d'hydrogène, si minime que soit la quantité de ce gaz dans le mélange, s'arrête dès que celui-ci est combiné.

Ce fait permet d'interpréter la réaction observée avec l'acétylène seul. A 150°, température à laquelle l'hydrogène libre devient inutile pour que la réaction se produise, on peut penser que le nickel provoque la dissociation de la molécule d'acétylène en hydrogène et résidus hydrocarbonés.

Dans les conditions expérimentales que nous venons de décrire, on n'observe pratiquement aucun effet thermique. Le tube reste froid. Mais si l'on accroît brutalement la proportion d'hydrogène, on constate un échauffement très net. En envoyant sous la pression atmosphérique un mélange à volumes égaux d'acétylène et d'hydrogène sur du nickel réduit et froid, l'élévation de température est telle que l'on arrive à l'incandescence signalée par Moureu (52).

On peut attribuer l'échauffement à plusieurs causes :

— phénomène physique d'adsorption des gaz par le catalyseur qui est très poreux ;

— dégagement de chaleur du à l'hydrogènation de l'acétylène ;

— réactions de polymérisation ou de condensation de l'acétylène qui accompagnent toujours l'hydrogènation ;

— décomposition de l'acétylène en ses éléments, dans le cas d'une réaction avec incandescence.

Dans le cas de réactions lentes à froid, nous pensons que le dégagement de chaleur inhérent à l'hydrogènation n'entraîne qu'une minime élévation de température du catalyseur en raison du temps relativement long que met la réaction à s'accomplir, et nous pensons que, dans ces conditions, les réactions secondaires n'ont pas pour origine un phénomène thermique. Les essais de polymérisation dans un solvant

à froid, que nous décrirons dans la suite, viennent confirmer cette manière de voir.

Dans les lignes qui suivent nous allons décrire, d'une façon détaillée, quelques expériences qui illustrent le mécanisme de la réaction du nickel sur des mélanges d'acétylène et d'hydrogène, pauvres en ce dernier gaz.

Vitesse de condensation

Les résultats de quelques expériences effectuées dans des conditions apparemment analogues, montrent qu'on ne peut pratiquement définir une vitesse d'absorption pour un mélange donné d'acétylène et d'hydrogène, sur un même nickel, à une même température. Seules les valeurs relatives obtenues dans le cours d'une même expérience ont une signification.

Le tableau suivant montre que la vitesse d'absorption pour un mélange donné croît avec le pourcentage d'hydrogène. Une valeur approchée de la vitesse initiale nous est donnée par le temps nécessaire à une diminution de pression égale au 1/10 de sa valeur primitive.

H^2 %	TEMPS POUR DIMINUTION DE PRESSION DE 1/10	
	Expér. N° 1	Expér. N° 2
10	5 min.	
20	4 min.	7 min.
30		5 min.
40	2,30 min.	
60		2,30 min.

Forme générale des courbes de diminution de pression en fonction du temps

Pression d'acétylène 97 mm
Pression d'hydrogène 28 mm
Pression totale 125 mm

Pourcentage d'hydrogène : 22 %
Température 14°

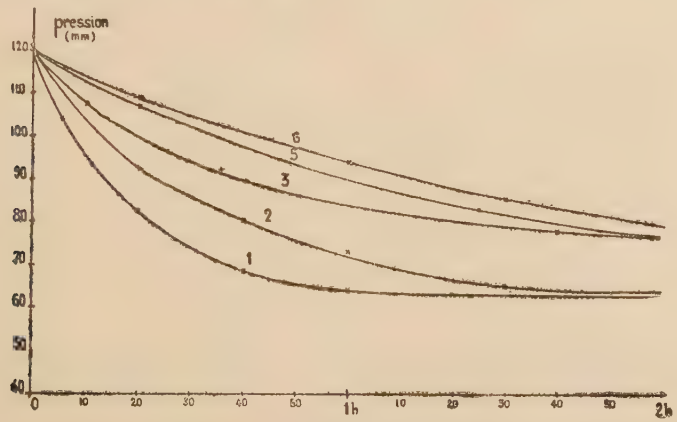


fig 3.

Ralentissement de la réaction

Si maintenant nous envoyons sur le nickel un même mélange pauvre en hydrogène, en laissant chaque fois la réaction atteindre un même stade, par exemple une diminution de pression égale à une fraction de la pression initiale, ou la limite de condensation, en aspirant chaque fois les gaz résiduels jusqu'à 1 mm, nous constatons que, toutes choses égales par ailleurs, la vitesse de réaction diminue à chaque nouvelle expérience.

Nous obtenons un ensemble de courbes de diminution de pression en fonction du temps dans lequel l'une quelconque d'entre elles est au-dessus de celle qui correspond à l'expérience précédente. De plus, la limite n'est atteinte qu'au bout d'un temps plus long. On pourrait penser qu'une telle diminution a son origine dans la présence d'impuretés dans les gaz, présence d'oxygène par exemple. Il n'en est rien. Si l'on élève la température, l'activité du nickel augmente, et en chauffant à 180° le mélange introduit sous la pression atmosphérique, on arrive à l'incandescence du catalyseur. Nous verrons plus loin ce qu'il faut en penser.

Pression limite

L'examen des courbes ci-dessus montre qu'elles ne tendent pas toutes vers la même limite. Il faut donc admettre que l'activité du nickel varie et que le résultat final est fonction de son activité. Comme dans tous les cas, l'hydrogène introduit est complètement utilisé, il se produit une réaction secondaire qui est fortement influencée par les produits qui prennent naissance, ceux-ci paralysant plus ou moins le catalyseur. Dès à présent, l'on peut penser à une diminution de surface active du nickel par colmatage de ses pores.

Analyse des gaz

L'analyse des gaz et les diminutions de pression vont nous fournir des renseignements intéressants sur la marche des expériences.

Nous donnons ici les résultats complets de deux expériences dans lesquelles l'hydrogène est introduit en petite quantité :

PREMIÈRE PARTIE

	Expérience N° 1	Expérience N° 2
Pression d'Acétylène	80 mm	87 mm
» d'Hydrogène	18	16
» Totale	98	103
» Limite	64	77
Analyse des gaz à la pression limite :		
Acétylène	51 %	62 %
Ethylène	7	9
Hydrogène	0	0
Ethane	11	6
Azote	31	33

DEUXIÈME PARTIE

Si au mélange précédent, nous ajoutons une nouvelle quantité d'hydrogène, nous obtenons les valeurs suivantes pour les pressions :

	Expérience N° 1	Expérience N° 2
Pression mélange précédent	60 mm	73 mm
» Hydrogène	14	15
» Totale	74	88
» Limite	52	67
Analyse des gaz à la pression limite :		
Acétylène	20 %	33 %
Ethylène	33	12
Hydrogène	0	0
Ethane	12	17
Azote	35	38

Dans la première partie des expériences 1 et 2, la quantité d'hydrogène employée à l'hydrogènation, calculée d'après les pourcentages d'éthylène et d'éthane produits, sont :

pour la première

$7 \times 1 + 11 \times 2 = 29\ \%$ soit $0{,}29 \times 64 = 18{,}5$ cc.

pour la seconde

$9 \times 1 + 6 \times 2 = 21\ \%$ soit $0{,}21 \times 77 = 16{,}2$ cc.

Dans la deuxième partie, pour la première expérience, on a un accroissement de 24 % en éthylène et de 1 % en éthane, ce qui représente 25 % d'hydrogène, soit : $0{,}25 \times 67 = 13{,}5$ cc.

Pour la deuxième expérience, on a un accroissement de 3 % en éthylène et de 11 % en éthane, ce qui représente 25 % d'hydrogène, soit : $0{,}25 \times 67 = 16{,}1$ cc.

Dans tous les cas, l'hydrogène employé est très légèrement supérieur à celui qui est réellement introduit.

Ceci tendrait à prouver qu'il y a déshydrogènation de l'acétylène avec formation de composés plus riches en carbone que ne le voudrait une formule en $(C^2H^2)^n$. La séparation de carbone n'est pas sensible dans les conditions expérimentales indiquées ; d'après Sabatier, elle a lieu en petites quantités à 150°.

Etude de la diminution de pression

Si nous considérons maintenant la diminution de pression observée et si, d'autre part nous calculons, d'après les résultats de l'analyse, la diminution qui aurait du se produire si l'on avait à faire à une hydrogènation simple, nous voyons que les résultats trouvés sont bien différents de ceux que l'on peut calculer. Le tableau suivant en témoigne :

	EXPÉRIENCE N° 1		EXPÉRIENCE N° 2	
	Trouvée	Calculée	Trouvée	Calculée
Première partie.	34	18,5	26	16,2
Deuxième partie.	22	13,5	21	16,5

Une partie importante de l'acétylène se trouve donc polymérisée. Le tableau suivant donne, pour les expériences précédentes, le volume d'acétylène hydrogéné, le volume d'acétylène polymérisé et le rapport des deux volumes précédents, ce qui montre dans quelle proportion la polymérisation accompagne l'hydrogènation :

	EXPÉRIENCE N° 1			EXPÉRIENCE N° 2		
	Hydrogéné	Polymérisé	Rapport	Hydrogéné	Polymérisé	Rapport
1re part.	18	15,5	0,86	15	9,8	0,65
2e part.	13	8,5	0,65	9,4	4,5	0,48

De l'examen de ce tableau, il ressort que la proportion d'acétylène polymérisé décroît lorsque l'activité du catalyseur décroît. Un nickel actif a une action polymérisante supérieure à celle d'un nickel ayant servi.

De l'ensemble des chiffres relatifs aux deux expériences, il résulte qu'il n'y a pas de règle qui puisse fixer les résultats quantitatifs pour un mélange réactionnel donné. Cependant, en aucun cas, le pourcentage d'acétylène polymérisé n'est supérieur à celui qui est hydrogéné.

Etude des liquides condensés

Dans une expérience à froid, c'est à peine si l'on peut déceler sur les parois du condenseur quelques minuscules cristaux jaunes. Le spectre ultra-violet des gaz et des vapeurs des liquides condensés fournit des résultats intéressants. Cette étude spectographique fera l'objet d'un paragraphe spécial.

L'odeur du nickel et du condenseur rappelle celle des carbures non saturés aliphatiques.

Etude des carbures lourds absorbés par le nickel

L'odeur du catalyseur ayant servi prouve qu'il renferme des carbures lourds. En dissolvant le métal à froid dans l'acide nitrique étendu, il reste une très faible quantité de résines brunes partiellement solubles dans le benzène en donnant une solution non fluorescente, jaune clair, et solubles dans l'acide sulfurique concentré qu'elles colorent en brun (différence avec le cuprène).

B) Essais à des températures plus élevées

Dans les paragraphes suivants, nous étudierons la condensation de l'acétylène au contact du nickel avec ou sans hydrogène à température supérieure à la température ordinaire.

Influence de la température

En élevant progressivement la température (lorsque la réaction a déjà duré un certain temps à froid, ce qui a pour but d'éviter l'incandescence), on constate que la condensation s'effectue beaucoup plus

rapidement, ce qui est tout à fait naturel. A 100° les observations faites à la température ordinaire restent valables. On observe toujours le même ralentissement de l'activité du catalyseur, avec le temps de l'expérience, la disparition complète de l'hydrogène si celui-ci est employé en quantités insuffisantes pour saturer tout l'acétylène, la même odeur qu'à froid. A ce sujet, on ne constate de changement que lorsque l'incandescence se produit. Les gaz sont alors doués de l'odeur pétrolique signalée par Sabatier dans ses expériences. L'identité des résultats de l'analyse spectrale se vérifie également.

Phénomène d'incandescence

On arrive à l'incandescence en envoyant de l'acétylène pur ou mélangé avec une petite quantité d'hydrogène sur du nickel chauffé aux environs de 180°C, avec une vitesse suffisante pour que le courant gazeux ne soit pas totalement arrêté par la condensation résultant de la réaction.

Nous n'avons pas étudié spécialement cette réaction, puisque l'hydrogènation est accompagnée de pyrolyse. Nous avons simplement voulu nous rendre compte du phénomène au point de vue qualitatif.

L'incandescence commence immédiatement et progresse peu à peu vers le nickel qui n'a pas réagi. Elle peut être forte au point de ramollir le tube de verre Pyrex.

Elle est accompagnée :

— d'un dépôt important de carbone qui diffuse le nickel et peut même faire éclater le tube ;

— d'un brouillard qui se condense sur les parties froides de l'appareil en gouttelettes verdâtres ; des cristaux de naphtalène poussent à l'intérieur des tubes.

Les gaz ont une odeur pétrolique particulière ; ils renferment une proportion importante d'hydrogène et des carbures éthylèniques et saturés.

L'étude des spectres montre du benzène en grande quantité.

Le rendement en produits liquides est toujours faible par rapport à la quantité de carbone formé.

Condensation à chaud en présence d'un excès d'hydrogène

Si la proportion d'hydrogène est voisine de celle qui est nécessaire pour saturer l'acétylène, le nickel garde longtemps son activité. On obtient une proportion importante de liquides condensés, c'est à proprement parler la réaction de Sabatier. L'étude de cette réaction fera l'objet de la deuxième partie de ce travail.

En diluant le mélange acétylène-hydrogène au moyen d'un gaz inerte ou de la vapeur d'eau ou encore avec les gaz qui sont déjà passés sur le catalyseur, on arrive à réduire considérablement la formation de produits de condensation (57).

Essais avec le nickel de Raney

Nous avons effectué des essais analogues avec le nickel de Raney. Les constatations sont semblables en tous points à celles que nous avons faites avec le nickel réduit de Sabatier, tant en ce qui concerne la marche générale des expériences que les résultats des analyses de gaz et ceux de l'analyse spectrographique.

IV. — Étude spectrographique

La faiblesse des rendements en produits condensés de nos expériences à froid, jointe à la complexité des mélanges et à l'instabilité de certains composants, rendait l'étude chimique particulièrement difficile.

Nous avons mis en œuvre des moyens physiques pour tenter l'identification de quelques composés. Il se trouve que parmi les premiers polymères de l'acétylène certains présentent, à l'état de vapeur, un spectre d'absorption caractéristique dans l'Ultra-violet moyen : tels sont le vinylacétylène, le divinylacétylène, le benzène, le styrolène. Une pression de vapeur minime est suffisante pour obtenir leur spectre et, dans ce cas, un spectre de vapeur permet une caractérisation plus aisée qu'un spectre de solution.

L'étude comparative de nos spectres et de ceux que l'on avait obtenus au cours des polymérisations précédentes permettait de prévoir des conclusions intéressantes, ainsi que la possibilité d'identification des carbures dont on possédait le spectre caractéristique.

Certains carbures non saturés ne donnent pas cependant de spectre de bandes, mais seulement une absorption continue dont le seuil se retire vers l'ultra-violet lointain lorsque l'on diminue la pression dans la cuve, sans que des bandes apparaissent. Un tel spectre est difficile à interpréter en vue de l'analyse.

Si la cuve renferme un mélange, il peut arriver que l'absorption très forte de l'un des constituants masque complètement celle des autres. Il faut alors envisager une séparation préalable des carbures.

Quant aux carbures saturés, ils sont transparents dans l'ultra-violet et ne peuvent être décelés par cette méthode.

Nous avons utilisé deux spectrographes à optique de quartz, dont l'un donne une dispersion de 65 mm entre les longueurs d'onde 2250 et 4000 A°, et l'autre 120 mm entre les mêmes limites. Le premier est intéressant pour les spectres présentant des bandes larges (divinylacétylène par exemple) le deuxième au contraire pour ceux qui ont une structure de bandes fines (benzène).

Il eût été intéressant de compléter cette étude de l'absorption des carbures à l'état de vapeur, dans l'ultra-violet, par l'étude de leur absorption dans l'infra-rouge. Mais nous ne possédions pas l'appareillage nécessaire.

Résultats expérimentaux

De l'ensemble des spectres obtenus au cours d'un très grand nombre d'expériences, dans des conditions très variées, nous avons retenu ceux qui sont les plus significatifs. Voici les conclusions générales qui découlent de leur étude :

Quelle que soit la température à laquelle on travaille, les spectres des gaz et des vapeurs des liquides condensés présentent toujours une absorption continue dont la limite varie avec la pression des gaz dans la cuve, mais qui se tient généralement à des longueurs d'onde inférieures à 2500 A°.

On observe les bandes du benzène, fines et intenses (3), ainsi que trois bandes floues à 2510-515 A°, 2415 A° et 2345 A°, qui correspondent à un carbure non identifié, mais dont la tension de vapeur est voisine de celle du benzène.

Dans certains cas les spectres présentent, en outre, de nouvelles bandes d'absorption à 2800-810 A°, 2715-720 A°, 2675-680 A°, qui disparaissent par abandon de la cuve à absorption à la température ordinaire au bout d'un jour environ.

La limite de l'absorption continue régresse avec le temps vers les courtes longueurs d'onde.

Voici à titre d'exemple les résultats relatifs à une expérience sur nickel à 17°. Le mélange gazeux est formé de deux volumes d'acétylène pour un d'hydrogène, et circule sur le catalyseur sous la pression atmosphérique.

La buée déposée sur le condenseur refroidi à — 78°C, après 5 heures de marche, a donné à la température ambiante une tension de vapeur de 190 mm. Nous avons fait une série de spectres sous des pressions de 190, 95, 47,5, 24, 12, 6 mm.

Nous donnerons les longueurs d'onde des maxima des bandes d'absorption, et la valeur approximative du milieu d'une bande un peu large, accompagnée d'un chiffre pour l'intensité de la bande envisagée, comptée de 1 à 10 et évaluée par simple examen visuel.

Sur le spectre des gaz pris sous la pression de 190 mm, on relève les bandes suivantes :

Longueur d'onde	Aspect	Insentité
2815	fine et floue	1
2710	floue	0,5
2680	fine	1
2572	fine	1
2480-2530	très large	10
2460	absorp. cont	

(3) Longueur d'onde des raies intenses de vapeur de benzène d'après Victor Henri : 2592, 2529, 2472, 2415, 2365, 2321 A°.

Sur les deux suivants (pression 95 et 47 mm) :

2570	très fine	1
2520	floue large	1
2510-15	floue large	10
2460	très fine	1
2440	floue	5
2415-20	large floue	10
2410	très fine	1
2355	très floue	1
2340-45	très floue	1
2320	absorp. cont.	

Les trois derniers spectres ne présentent plus de bandes.

Essai de combinaison avec l'anhydride maléique

Nous avons soumis à l'action de l'anhydride maléique le mélange des carbures bruts dans le but de vérifier si les bandes non identifiées correspondaient ou non à un carbure à doubles liaisons conjuguées. L'on sait, en effet, que l'anhydride maléique s'additionne sur de tels carbures en donnant des anhydrides d'acides cyclohexènes dicarboniques.

Nous avons utilisé pour cela 1/2 cc de liquide obtenu dans une expérience sur nickel à 150°C. Nous avons en effet indiqué que l'aspect des spectres U.V. n'était pas modifié par la température de réaction, et l'emploi d'une température un peu élevée permettait d'obtenir une quantité de liquide plus importante que celle que l'on obtenait à froid.

Le spectre des vapeurs des liquides traités est identique à celui des vapeurs des liquides non traités, et dans les conditions de nos expériences, nous croyons pouvoir en déduire que les bandes inconnues n'appartiennent pas à un carbure à doubles liaisons conjuguées.

Comparaison de la polymérisation par le nickel aux autres modes de polymérisation

Si l'on compare les spectres obtenus au cours des expériences précédentes, avec ceux précédemment obtenus dans l'étude des polymérisations par l'effluve, la chaleur, la lumière, le chlorure cuivreux, l'on s'aperçoit que :

— le benzène se rencontre dans toutes les polymérisations à l'exception de celle provoquée par le chlorure cuivreux ;

— le carbure inconnu donnant les trois bandes floues caractéristiques se retrouve seulement dans le cas de la polymérisation par l'effluve ;

— les bandes fugitives ne se retrouvent dans aucun des spectres relatifs aux autres polymérisations.

CHAPITRE II

Action du nickel sur l'acétylène en milieu liquide

Pour limiter, dans toute la mesure du possible, l'élévation de température inhérente aux réactions d'hydrogènation et de polymérisation, nous avons étudié l'action du nickel divisé sur l'acétylène, en phase liquide, et à la température ordinaire.

Nous avons employé différents solvants des carbures lourds : l'hexane, l'alcool absolu, l'acétone, l'aniline.

Nous avons employé 1,5 gr de nickel de Raney et 30 cc environ de solvant. On sature d'abord le solvant d'acétylène en l'agitant dans ce gaz, puis on introduit le nickel.

L'hydrogène occlus dans les pores du nickel provoque au début un commencement de condensation (le solvant jaunit légèrement), puis la condensation s'arrête. On remplace l'hydrogène seul par un mélange d'hydrogène et d'acétylène (2/1) et l'on fait fonctionner l'agitateur. La condensation s'effectue rapidement au début (25 cc/min. environ), puis se ralentit peu à peu. La courbe d'absorption est tout fait analogue à celle que l'on obtient avec le nickel en phase gazeuse ; le volume absorbé en fin de réaction est d'environ 300 cc et la condensation est terminée en trois heures.

Le solvant se colore peu à peu en jaune. A la lumière de Wood il présente une forte fluorescence vert-jaune, indiquant la formation de carbures aromatiques lourds.

Le spectre des vapeurs des solvants présente alors les trois bandes floues habituelles et celles du benzène à peine marquées. (Dans le cas de l'aniline, on observe en plus celles de la vapeur de cette amine, mais son spectre, beaucoup plus près du visible, ne gène en rien celui des hydrocarbures.)

Les solutions dans l'hexane et l'alcool présentent une très forte absorption dans l'ultra-violet. Leurs spectres, pris sous différentes épaisseurs, présentent une série de bandes larges, peu nettes, qui apparaissent déjà sous 4/100 de mm.

Les solutions dans l'hexane, l'alcool, l'acétone abandonnent par évaporation quelques gouttelettes présentant un caractère non saturé très net vis à vis du brome, mais ne donnant aucun précipité avec le chlorure cuivreux ammoniacal. Abandonnées à l'air, elles perdent leurs

composants volatils et laissent une sorte de vernis brun doué d'une odeur forte. Ce dernier chauffé progressivement sur une lame de platine, fuse brusquement, puis se polymérise en un enduit adhérent dont la couleur passe peu à peu du brun au noir, pour laisser finalement un dépôt adhérent de carbone.

La réaction qui se produit ainsi en milieu liquide ne dure malheureusement que très peu de temps, et la quantité de substance obtenue est toujours extrêmement faible. Après usage, le catalyseur n'est plus pyrophorique. Dans l'espoir d'obtenir une quantité plus importante de produits liquides, nous avons tenté des expériences à température plus élevée. Nous avons travaillé dans l'aniline à l'ébullition (180°C).

Essais dans l'aniline à 180°C

Un courant gazeux formé de deux parties d'acétylène pour une d'hydrogène circule lentement dans de l'aniline pure chauffée au bain d'huile à 180°C, contenant 3 gr de nickel de Raney. Un réfrigérant ascendant condense la quasi-totalité de l'aniline entraînée et deux condenseurs énergiquement refroidis retiennent les produits volatils. L'absorption diminue encore très rapidement et, après trois heures de marche, le condenseur renferme un demi cm^3 d'aniline douée de l'odeur forte habituelle. Un traitement à l'acide chlorhydrique dilué et à l'éther fournit quelques gouttes huileuses présentant les mêmes caractères que celles obtenues à froid. L'aniline restée au contact du nickel, débarrassée de ce dernier par centrifugation, et traitée d'une manière analogue, fournit elle aussi quelques gouttelettes de produits huileux à odeur forte.

Ces expériences montrent que la condensation de l'acétylène, au contact du nickel, présente les mêmes caractères en phase liquide qu'en phase gazeuse. Notamment :

— elle est liée intimement à la présence d'hydrogène ;
— elle fournit un mélange d'hydrocarbures donnant le même spectre d'absorption ;
— elle se ralentit très rapidement.

CHAPITRE III

Action du nickel sur le vinylacétylène

D'après ce que nous savons sur la polymérisation de l'acétylène par les différents moyens que nous avons passés en revue au début de ce travail, on aurait pu s'attendre à rencontrer dans les produits condensés à basse température dans les réactions de l'acétylène sur le nickel, le premier terme de la polymérisation linéaire : le vinylacétylène.

Nous l'avons recherché avec soin. S'il s'en était formé, il se serait rassemblé dans le condenseur et son spectre d'absorption caractéristique aurait permis de déceler sa présence, mais en aucun cas, nous ne l'avons rencontré à l'état libre dans les gaz que nous avons examinés.

Nous sommes donc conduits à supposer que, s'il s'en forme, ce que nous pensons, il est maintenu en raison de son activité dans les pores du nickel où il peut se polymériser ou être hydrogéné.

Pensant que, dans ce cas, le vinylacétylène pouvait être le premier terme de la polymérisation, nous avons cru intéressant d'examiner son action sur le nickel, soit seul, soit en présence d'hydrogène, dans des conditions identiques à celles que nous avons déjà décrites pour l'acétylène.

Vinylacétylène seul

Nous avons utilisé le vinylacétylène préparé au laboratoire par la méthode au chlorure cuivreux après une simple distillation.

Il renferme des traces de dérivés halogénés. Son spectre d'absorption montre la présence de divinylacétylène. L'analyse donne les résultats suivants :

Absorbé par CuCl	97 %
Absorbé par l'oléum	1,5
Brûlé par l'oxygène	1,5

Nous avons fait circuler le vinylacétylène sous la pression atmosphérique sur deux grammes de nickel réduit.

A la température ordinaire, aucune réaction n'a lieu ; nous avons alors élevé progressivement la température en notant la pression.

A 150°C, une condensation commence et se traduit par une diminution de pression qui atteint 20 cm en 8 heures. Quelques gouttelettes jaunes se déposent sur les parois froides. Le spectre des gaz, pris à ce moment-là, est identique à celui du vinylacétylène primitif.

A 200°C, la condensation est plus rapide, le spectre ne décèle encore aucune modification.

A 250°C, la condensation s'accélère encore, mais dans le spectre apparaissent les bandes de la vapeur de benzène.

Nous n'avons pas étudié la réaction à une température plus élevée.

Le nickel est doué, après usage, d'une odeur analogue à celle qu'il présente lorsque l'on travaille sur l'acétylène. Il renferme des carbures lourds.

Introduction d'hydrogène

Au vinylacétylène introduit sous 90 mm de pression sur du nickel neuf, on ajoute une petite quantité d'hydrogène (15 mm) et l'on fait circuler les gaz. L'hydrogènation se produit aussitôt et, comme dans le cas de l'acétylène, la diminution de pression est supérieure à celle qu'entraînerait la disparition simple de l'hydrogène. La pression se stabilise à 83 mm (au lieu de 90). Ce fait ne peut s'expliquer que par la polymérisation d'une certaine quantité de vinylacétylène.

L'analyse des gaz donne alors :

Acétylèniques	94 %
Ethylèniques	3 %
Saturés	traces
Azote	1 %

En introduisant une nouvelle quantité d'hydrogène (12 mm) au gaz précédent, la condensation se produit à nouveau, et la pression se stabilise à 77 mm montrant la polymérisation d'une nouvelle quantité de vinylacétylène.

L'analyse donne les résultats suivants :

Acétylèniques	92 %
Ethylèniques	5 %
Saturés	2 %
Azote	1 %

La même expérience peut être répétée ainsi un grand nombre de fois et toujours la diminution de pression est plus importante que ne l'impliquerait l'absorption simple de l'hydrogène.

En raison des petites quantités de substance obtenue, nous n'avons pu résoudre analytiquement la séparation du vinylacétylène des produits intermédiaires de son hydrogènation et, par suite, nous ne pou-

vons interpréter numériquement les résultats comme dans le cas de l'acétylène.

L'analyse spectrale des vapeurs après réaction n'a pas permis de déceler une modification du vinylacétylène initial.

En résumé, comme dans le cas de l'acétylène à froid,

— l'on n'observe aucune condensation avec le vinylacétylène seul ;

— en présence d'hydrogène, on observe une hydrogènation accompagnée d'une polymérisation importante ;

— mais on ne retrouve pas dans les spectres les bandes que l'on observait avec l'acétylène.

CHAPITRE IV

Action du cuivre divisé sur l'acétylène

Si l'action des métaux divisés Fer, Cobalt, Nickel sur l'acétylène conduit à des résultats peu différents, lorsqu'on les chauffe dans un courant de ce gaz, il n'en est pas de même avec le cuivre.

Erdmann et Kôthner (32) signalèrent les premiers en 1898, le type particulier de condensation qui se produit lorsqu'on chauffe l'acétylène au contact du cuivre aux environs de 230°C. Le métal augmente énormément de volume et le produit principal est un solide brun, rappelant le liège par ses propriétés physiques, fibreux à l'échelle microscopique et chimiquement inerte. Ils pensèrent qu'il s'agissait d'un composé organique du cuivre et lui attribuèrent la formule $C^{44}H^{65}Cu^{2}$.

Indépendamment de ces travaux, Sabatier et Senderens (31) observèrent eux aussi un foisonnement du cuivre. Ils poursuivirent la réaction, s'aperçurent que la masse brune qui se formait au contact du catalyseur provoquait également la condensation et que l'on pouvait ainsi faire une série d'expériences en prenant chaque fois une petite quantité de la substance précédente dans laquelle le cuivre se trouve diffusé. Le cuivre est cependant nécessaire à la réaction, et lorsque la teneur en métal du composé brun est trop faible on n'observe plus de foisonnement à son contact.

Ces auteurs pensèrent que le cuivre est disséminé dans un carbure auquel l'analyse attribua une formule voisine de $(C^{7}H^{6})^{n}$, n étant très élevé, et qu'ils proposèrent d'appeler « cuprène ».

Sabatier et Senderens rapprochèrent du cuprène un composé d'aspect analogue et de même formule brute, que l'on obtient comme résidu de la distillation du chlorure de benzyle. Ils émirent l'hypothèse que l'on pouvait considérer le cuprène comme de l'hexaphénylcyclohexane.

Les résultats obtenus par Gooch et de Forest Baldwin (37) vinrent confirmer les conclusions de Sabatier : le cuivre est bien disséminé dans la masse. La limite inférieure du pourcentage de cuivre dans le cuprène serait de 1,5 %.

Alexander (33) trouva que le cuivre est presque totalement éliminé par un lavage prolongé par l'acide chlorhydrique renfermant du chlorure de fer et que le cuprène contient proportionnellement moins d'hydrogène que l'acétylène.

Kaufmann et Schneider (34) firent une série d'analyses systéma-

tiques du cuprène obtenu à différentes températures avec différents catalyseurs (CuO, Cu^2O, Cu, $Fe(CN)^6Cu^2$). Ils conclurent que sa formule varie entre $(C^{11}H^{10})^n$ et $(C^{15}H^{10})^n$, ce qui confirmait la formule $(C^7H^6)^n$ donnée par Sabatier. Il faut noter ici que le résultat d'Erdmann et Kôthner s'écarte considérablement de la formule exacte du cuprène par son pourcentage très élevé en hydrogène et sa haute teneur en cuivre.

Kaufmann et Schneider firent de ce carbure une intéressante étude chimique. Par un chauffage de 10 jours avec de l'acide nitrique à 50 %, le cuprène se dissout. La solution claire obtenue traitée par la baryte fournit un mélange de sels dont on ne peut séparer aucun composé défini. Ce mélange, soumis à la pyrogènation, fournit de l'acide benzoïque et du naphtalène. La même solution entraînée à la vapeur donne un liquide qui, neutralisé par l'ammoniaque, permet d'isoler du mellate d'ammonium.

En traitant le cuprène par l'eau et le brome en tube scellé, ces auteurs sont arrivés à isoler un dérivé bromé de formule brute $C^{18}H^{12}Br^6$. Ce dérivé, oxydé par l'acide nitrique fumant, donne de l'acide mellique ; réduit par le sodium et l'alcool, il redonne un composé analogue au cuprène. Ces résultats conduisent à penser que le schéma du cuprène renferme plusieurs cycles.

L'étude de la cinétique de la réaction fut faite en 1937 par Calhoun (54). Cet auteur montra que l'on avait à faire à une réaction en chaîne qui possède une période d'induction variable avec la température. La vitesse de formation du cuprène croît, passe par un maximum, puis décroît et tombe à zéro au bout d'un temps relativement long. La vitesse de la réaction dans les limites de température de ses expériences (230-310°C) croît très rapidement avec elle. Le rendement moyen par heure et par gramme de cuivre, passant de 2,89 gr à 230°C, à 89,3 gr à 310°C, température à laquelle la réaction devient explosive. La chaleur de formation du cuprène serait de 61 à 70 Cal. par molécule d'acétylène.

Selon différents auteurs on obtiendrait du cuprène par action de la lumière U.V. (sensibilisée ou non par des vapeurs de mercure) (21-22), des rayons alpha (25-26), des rayons cathodiques (28-30) sur l'acétylène.

Le fait que les gaz résultant de l'insolation de l'acétylène par les rayons U.V. ne contiennent pas de produits d'hydrogènation, militerait en faveur d'une formule en $(C^2H^2)^n$ qui ferait du cuprène, selon Lind, un polymère de l'acétylène ; mais ceci est mis en doute par Kemula.

La formation du cuprène est de loin la réaction principale de l'acétylène sur le cuivre. Comme réactions secondaires, on observe la formation de produits gazeux renfermant de l'éthylène et de l'éthane, de petites quantités de liquides goudronneux dans lesquels Sabatier et Senderens ont identifié le benzène et le styrolène, ainsi que des carbures saturés de rang plus élevé.

Schläpfer et Stadler (36) indiquèrent un rendement de 75 à 80 % en cuprène, 5,5 à 5,7 % en goudrons, 13 à 17 % de gaz. Dans le goudron de nature essentiellement aromatique, avec de faibles quantités

de paraffines et d'oléfines, ils isolèrent l'hexène, l'octène, le benzène, le styrolène, le naphtalène, et une petite quantité de leurs dérivés méthylés, éthylés et propylés, ainsi qu'un carbure bleu, bouillant à 96-97° sous 0,7 mm, très sensible à l'action de l'oxygène, de formule $C^{14}H^{16}$. Calhoun indique un rendement de 85 % en cuprène, 10 % en goudrons et 5 % en gaz renfermant éthylène, éthane et hydrogène.

D'autres chercheurs ont étudié la réaction avec des catalyseurs mixtes, en présence d'un solvant, d'un gaz inerte servant de diluant. Les résultats sont sensiblement les mêmes.

Il faut noter ici que Sabatier et Senderens ont trouvé que le nickel, chauffé longuement entre 180 et 300°C, se recouvrait d'une petite quantité de solide brun analogue au cuprène et d'une grande quantité de carbone.

La grande légèreté, l'inertie chimique et les propriétés absorbantes du cuprène le rendent apte à de nombreux usages industriels.

II. — Partie expérimentale

Nous avons repris la réaction du cuivre sur l'acétylène dans le but de mettre en évidence les produits initiaux de la condensation.

La marche des expériences se rapproche beaucoup de celle que nous avons décrite pour le nickel.

Pour éviter la polymérisation ultérieure des produits formés, nous les avons immédiatement entraînés hors du four et éliminés du circuit par refroidissement brusque à —78°C.

Nous avons tout d'abord étudié la réaction au voisinage du seuil de température nécessaire à son déclenchement, puis nous avons fait quelques essais à température plus élevée, afin de relier les résultats précédents à ceux que nous avons mentionnés dans l'étude bibliographique.

Température minima de réaction

Afin d'avoir une idée approchée de sa valeur, nous avons introduit sur le cuivre provenant de la réduction par l'hydrogène de trois grammes d'oxyde, de l'acétylène sous une pression de 100 mm de mercure. Nous avons alors élevé progressivement la température en notant la valeur de la pression en fonction du temps. Aucune contraction n'est sensible avant 120°C.

Une fois la réaction déclenchée, nous avons laissé pendant 24 heures chaques fois les gaz au contact du cuivre aux températures de 110°, 100°, 90°, 80°, 70°, 60°C. La condensation s'effectue encore à 70°, mais n'a pratiquement plus lieu à 60°. A 70°, elle est très lente et la pression baisse de 5 mm en 24 heures.

Il est à remarquer ici que la nécessité d'atteindre 120°C pour amorcer une réaction qui se continue encore à 70°C, est en accord avec l'existence d'une période d'induction, comme cela a été déjà observé

par Calhoun à une température plus élevée (270-310°C), la formation préalable d'un certain nombre de germes paraissant nécessaire pour qu'il y ait condensation. Dans le cas d'une température inférieure à 100° environ, ceux-ci ne se forment pas et aucune condensation n'a lieu. Mais si, par élévation de température, on provoque leur naissance, la réaction peut se poursuivre ensuite à une température inférieure.

Influence de la température

Nous avons effectué diverses expériences sur le même cuivre à des températures croissantes, mais inférieures à celles indiquées dans les articles des auteurs cités, toujours sous pression réduite, avec une quantité de cuivre suffisamment importante (2 gr environ).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Température	Temps de demi-réaction	Pression limite
70°	plusieurs jours	13 mm
130°	trois heures	12
160°	47 minutes	9
180°	20 minutes	13
200°	9 minutes	13
210°	7 minutes	12

La pression limite à laquelle nous arrivons est sensiblement la même dans les différentes expériences. Nous pouvons en déduire que la réaction présente les mêmes caractères quelle que soit la température à laquelle elle se produise. Il doit donc se former du cuprène même à 70°. C'est ce que nous avons vérifié dans une expérience qui a débuté à 90° et qui a été poursuivie à 70°. Au bout de plusieurs jours le catalyseur a légèrement augmenté de volume, et ceci localement, ce qui nous a permis de repérer cette augmentation. Tous les points du cuivre ne sont donc pas identiques, et ceci serait une preuve de plus de l'existence de germes, car tout au long du tube la température est constante à un demi degré près.

Vitesse de réaction à température constante et à pression variable

Nous avons fait une série de mesures dans le but de voir si la réaction avait lieu de la même manière à des pressions différentes et à température constante (212°).

Pression	Temps de demi-réaction	Pression limite	Rapport $\frac{\text{p. lim.}}{\text{p. init}}$
100 mm	6 min.	12 mm	1,2/10
60	4, 30	7	1,2
21	4, 30	3	1,5
10	5	1, 5	1,5

Ce tableau montre que la réaction, donnant des résultats identiques dans les différentes conditions expérimentales, présente toujours les mêmes caractères.

Composition des gaz à la pression limite

L'analyse des gaz à la pression limite a donné les résultats suivants :

Acétylène	traces
Ethyléniques	47 %
Hydrogène	0
Saturés	12 %
Azote	40 %

La présence de carbures éthylèniques et saturés montre qu'il y a bien libération d'hydrogène dans la formation du cuprène et hydrogènation consécutive de l'acétylène ou des produits légers de polymérisation. Ce fait est en accord avec l'analyse du cuprène donnée par Sabatier et la plupart des auteurs que nous avons cités.

Période d'induction

Si l'on examine les courbes données par Calhoun pour les vitesses de réaction, on constate qu'elles présentent trois parties.

La première correspond à la période d'induction qui dure 45 min. à 250° et 4 h. 30 à 230°. La vitesse de réaction est faible et, pour une température donnée, pratiquement constante.

La deuxième correspond au déclenchement de la réaction ; la vitesse croît très rapidement jusqu'à un maximum d'autant plus grand que la température est plus élevée.

La troisième correspond au ralentissement de la réaction.

Si l'on fait l'expérience à température plus basse (180° et au-dessous), on constate que la première partie de la réaction est caractérisée également par une vitesse sensiblement constante pour une température déterminée, mais que cette vitesse n'est atteinte elle-même qu'au bout d'un certain temps variable lui aussi avec la température.

Dans un essai effectué à 150°C, avec une pression initiale de 100 mm, nous avons observé que la vitesse de condensation, d'abord très faible, croît progressivement et atteint une vitesse constante au bout de 20 minutes (diminution de pression de 1 cm en 10 minutes) (fig. 4).

Au deuxième remplissage et aux suivants, on obtient les courbes habituelles qui se superposent presque exactement.

Une autre expérience, faite à 180°C, nous a donné une courbe à allure identique. Le temps nécessaire à l'obtention d'une vitesse constante n'est plus que de 7 minutes environ.

Une analyse de gaz faite avant que la condensation soit achevée nous a donné les résultats suivants :

Acétylèniques	61 %
Ethylèniques	24 %
Hydrogène	4 %
Saturés	1 %
Azote	10 %

Il semblerait donc que la totalité de l'hydrogène n'est fixée que dans la phase finale de la réaction, ce qui tendrait à prouver que l'hydrogènation, contrairement à ce qui se passe pour le nickel, n'est pas le phénomène indispensable à la condensation.

Condensation en présence d'hydrogène

Nous avons essayé, comme dans le cas du nickel, l'action du mélange acétylène-hydrogène sur le cuivre. La présence d'hydrogène ne modifie pas sensiblement la réaction. En particulier, quel que soit le pourcentage d'hydrogène employé, il se forme du cuprène à une température supérieure à 100°C. A la température ordinaire, on observe une hydrogènation très lente, mais en raison de cette lenteur, il est difficile de définir les phénomènes.

A température plus élevée, la quantité des produits liquides formés n'est pas augmentée par la présence d'hydrogène et l'analyse spectrale donne toujours les mêmes résultats.

En conséquence, nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de cette réaction.

Analyse spectrale

De l'ensemble des spectres des gaz et des vapeurs des liquides condensés, obtenus au cours d'expériences dans lesquelles on faisait varier la température du catalyseur, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

— la réaction qui conduit au cuprène est accompagnée à toute température de la formation de benzène et du carbure rencontré dans le cas du nickel qui donne les bandes floues 2510-515, 2430, 2410-420 A° ;

— la polymérisation qui se produit ultérieurement dans les gaz et les liquides condensés et qui se manifeste par un jaunissement de ceux-ci ainsi que par la résine qu'ils abandonnent lorsqu'on les laisse à l'air, se traduit dans le spectre par une variation dans l'absorption.

Ainsi le spectre des liquides distillant à —20°C, recueillis dans le condenseur refroidi à —80°C, pendant une expérience pour laquelle la température du cuivre était de 120°C, et la pression initiale 100 mm, pris, l'un immédiatement, les autres 1,30 heure et 18 heures après, présentent une absorption continue qui passe de 2420 à 2380 et à 2370 A°. On remarque la rapidité de polymérisation du carbure donnant l'absorption continue.

Etude de la fraction recueillie dans le condenseur

Les quelques gouttes de liquides condensés présentent tous les caractères que nous avons signalés pour les liquides recueillis dans nos expériences avec le catalyseur nickel.

Etude du cuprène aux rayons X

Il avait été déjà établi par quelques auteurs que le cuprène se comporte comme une substance absolument amorphe. Nous avons essayé de voir s'il ne se déposerait pas par couches régulières sur une surface de cuivre poli. Un spectre de diffraction pris dans des conditions ana-

logues à celles avec lesquelles on obtient des diagrammes pour les huiles, n'a montré aucune périodicité dans le dépôt.

Nous avons observé que le cuprène ne prend pas naissance sur une surface de cuivre poli électrolytiquement, mais qu'il se développe aisément sur la même surface polie mécaniquement.

III. Action de l'acétylure cuivreux sur l'acétylène

Sabatier avait supposé que la réactivité particulière du cuivre sur l'acétylène était liée à la facilité avec laquelle ce métal donne un acétylure instable sans qu'il s'agisse nécessairement de l'acétylure cuivreux qui se décompose violemment lorsque la température dépasse 100-110°C (31).

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement de l'acétylure cuivreux en atmosphère d'acétylène, à température suffisamment élevée.

Nous avons introduit dans notre appareil une petite quantité (environ 0,5 gr) d'acétylure cuivreux préparé par action de l'acétylène sur une solution ammoniacale de chlorure cuivreux. Nous avons pris la précaution de laver soigneusement le précipité qui absorbe énergiquement les sels minéraux, avec de l'eau distillée saturée d'acétylène.

L'acétylure est introduit humide dans l'appareil et séché dans un courant d'hydrogène à 40°C.

Le four est porté à 100°C, et l'on fait circuler l'acétylène sous 100 mm de pression. La condensation commence immédiatement. Au bout de 18 heures, la pression est tombée à 50 mm. Après 24 heures, elle est de 43 mm. L'analyse donne :

Acétylène	95 %
Ethylène	traces
Hydrogène	0 %
Saturés	0 %
Azote	4 %

Une nouvelle quantité d'acétylène est introduite pour ramener la pression à sa valeur primitive : 100 mm.

On constate que la condensation s'effectue avec moins de rapidité qu'au premier remplissage : en effet, au bout de 18 heures la pression est encore de 65 mm. Aux remplissages suivants on a une vitesse sensiblement constante.

La première phase de la réaction est donc différente de celle que provoque le cuivre.

La condensation a été poursuivie ensuite à la pression atmosphérique pendant deux jours.

En fin de réaction, les gaz ont la composition suivante :

Acétylène	66 %
Ethylèniques	9 %
Hydrogène	0 %
Saturés	5 %
Azote	20 %

Le condenseur renferme quelques gouttes de carbures jaunes formés essentiellement de benzène accompagné d'une très petite quantité de carbures non saturés donnant un léger voile jaune avec le chlorure cuivreux ammoniacal. Leur tension de vapeur est de 6 mm à —20°C

Les spectres d'absorption des vapeurs de ces liquides se différentient de ceux des produits obtenus dans les mêmes conditions avec le cuivre par la présence de nombreuses bandes fines entre 2700 et 2900 A°, mais on note encore la présence du benzène et du carbure non identifié donnant les bandes floues 2510-515, 2410-420, 2340-45 A°, ainsi que la bande fugitive observée dans les expériences effectuées avec le nickel.

Voici les résultats complets pour cette région :

LONGUEUR D'ONDE	ASPECT	INTENSITÉ
* 2910	très faible	
* 2890	»	
* 2886	»	
* 2877	forte, fine	2
* 2872	faible	
* 2840	très faible	
* 2822	très faible	
* 2812	large diffuse	6
* 2800	très faible fine	
* 2798	»	
* 2780	»	
* 2762	»	
* 2750	»	
* 2692	»	
2687	faible fine	3
2680	»	2
2676	»	2
2671	forte	10
2660	»	

Les bandes marquées d'un astérisque disparaissent spontanément avec le temps, elle ne sont plus visibles 5 heures après.

Il existe, en outre, des bandes situées dans la région de celles du vinylacétylène, mais elles manquent de netteté en raison de la présence de produits à forte absorption continue pour des longueurs d'onde inférieure à 2400 A° et de benzène.

La présence de ces derniers en forte proportion dans les liquides condensés n'a pas permis la séparation efficace de leurs vapeurs.

Dans ce cas, nous ne pouvons conclure avec certitude à la présence de vinylacétylène.

L'acétylure cuivreux a énormément augmenté de volume. Il n'est plus explosif. Il est particulièrement chargé en produits liquides et brûle avec une flamme fuligineuse.

Nous avons récupéré ces produits afin d'examiner leur spectre d'absorption. Pour cela, nous avons enfermé le catalyseur dans un tube coudé, et après avoir fait le vide, nous avons refroidi l'une des

branches pendant que l'autre était chauffée progressivement à la flamme.

Le cuprène a été le siège d'une réaction exothermique et nous avons recueilli deux gouttes de substance noirâtre dont le spectre des vapeurs est analogue à celui des produits que l'on obtient avec les métaux divisés nickel et cuivre.

Essai sur l'acétylure d'argent

Dans le même ordre d'idées, nous avons fait un essai sur l'acétylure d'argent. Il présente une stabilité inférieure à celle du composé cuivreux. Nous avons préparé l'acétylure par action de l'acétylène sur une solution ammoniacale de nitrate d'argent. L'acétylure, soigneusement lavé, est essoré entre des feuilles de papier filtre, puis introduit humide dans le tube et séché dans un courant d'hydrogène sous pression réduite. L'acétylène est introduit sous 100 mm, et l'ensemble est chauffé à 100°C. Aucune condensation ne se manifeste.

Le lendemain, l'acétylure qui a été chauffé est devenu noir et n'est plus explosif. Chauffé en un point, il blanchit, et la zone blanche s'étend à toute la masse. C'est de l'argent spongieux.

L'acétylure s'est décomposé en ses éléments sans provoquer la moindre polymérisation.

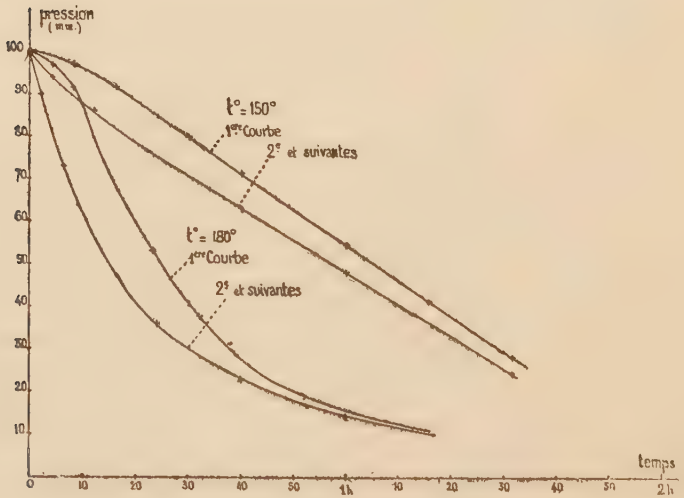


fig 4.

CHAPITRE V

Action du cuivre sur le vinylacétylène

Dans un ordre d'idées analogue à celui qui nous a guidé pour nos essais d'hydrogènation du vinylacétylène au contact du nickel, et dans des conditions semblables à celles que nous avons décrites pour nos expériences de condensation de l'acétylène au contact du cuivre, nous avons fait agir le vinylacétylène sur le cuivre.

Température minima de condensation

Nous avons fait circuler le vinylacétylène sous la pression initiale de 100 mm sur le cuivre obtenu par réduction à 180°C de trois grammes d'oxyde. Le condenseur est refroidi par de la glace. Nous avons alors progressivement élevé la température du four à partir de la température ambiante, et noté les variations de pression qui en résultent. On observe au début une légère augmentation de pression due à la dilatation, mais ce n'est qu'à partir de 250°C qu'il se produit une diminution de pression indiquant une réaction (la pression qui s'était élevée à 110 mm, par suite de la dilatation, tombe à 100 mm au bout de 15 min.). On observe la condensation de gouttelettes verdâtres sur les parois froides de l'appareil.

Condensation à 270°C

Afin d'avoir une réaction plus rapide, nous avons porté le four à 270°C et fait circuler le vinylacétylène sous la pression atmosphérique. L'arrivée permanente de vapeurs de vinylacétylène maintient la pression à sa valeur initiale.

Au début, le volume de la vapeur utilisée est de 50 cc en 5 min. La condensation s'accélère et, après un quart d'heure d'expérience, le volume absorbé pendant 5 nouvelles minutes est sensiblement double (100 cc environ).

Sur les parois de l'appareil, même au-delà du condenseur, se déposent de fines gouttelettes de liquide fortement colorées en bleu-vert.

L'expérience a été arrêtée après avoir utilisé 1,1 litre de vapeurs de vinylacétylène.

Le condenseur contient environ 1 cc de liquides verdâtres.

Analyse des gaz

En fin d'expérience, l'analyse a donné :

Acétylèniques	86 %
Ethylèniques	13 %
Saturés	1 %
Hydrogène	0 %

La faible quantité de carbures éthyléniques et saturés par rapport au volume de vinylacétylène employé, montre que dans ces conditions l'action hydrogénante est très faible.

Etude spectrographique

Nous avons fait l'étude spectrographique des vapeurs émises aux températures suivantes par les liquides rassemblés dans le condenseur refroidi à zéro. Prises d'essai pour des températures des liquides de —40°, —20°, 0°C. Les spectres ne révèlent pas de bandes correspondant à des composés autres que le vinylacétylène et le divinylacétylène présents initialement.

Résidus liquides dans le condenseur

Après avoir aspiré à la trompe les vapeurs émises à zéro par les liquides, il reste dans le condenseur et sur les parois de l'appareil quelques gouttelettes fortement colorées en bleu-vert. Leur aspect rappelle singulièrement celui des carbures qui se forment lors du passage d'acétylène chargé de vapeurs de benzène, sur un tube de quartz chauffé au rouge, comme l'ont signalé MM. Mignonac et Mercier (1).

L'analogie se retrouve encore dans la facilité avec laquelle ils s'oxydent à l'air pour donner une masse brun-noir solide, fortement adhérente aux parois et brûlant avec une flamme fuligineuse.

Ils sont fortement non saturés.

Etude du catalyseur

Le catalyseur a énormément augmenté de volume. Il a l'apparence du cuprène. Quelques essais rapides montrent qu'il s'agit effectivement de cuprène dont il présente toutes les propriétés.

Ces résultats peuvent s'interpréter facilement si l'on admet qu'à 250°C la molécule de vinylacétylène est scindée en deux molécules d'acétylène qui réagissent alors comme nous l'avons vu plus haut.

Ce fait est en accord avec l'apparition de benzène dans les produits de condensation du vinylacétylène au contact du nickel à la même température de 250°C.

(1) Communication privée.

DEUXIÈME PARTIE

Action du nickel divisé sur l'acétylène en présence d'un excès d'hydrogène Formation de pétroles

CHAPITRE PREMIER

Partie expérimentale - Étude chimique

Au cours de la première partie de notre travail sur le nickel, nous avons montré qu'en opérant avec un mélange d'acétylène et d'hydrogène, à faible pourcentage d'hydrogène, l'activité du catalyseur diminuait rapidement avec le temps et que l'on n'obtenait que de faibles quantités de carbures liquides.

Nous avons vu, au cours de l'étude bibliographique, que Sabatier et Senderens (51) obtenaient des quantités importantes de produits liquides voisins des pétroles en opérant avec un courant d'acétylène renfermant une proportion assez forte d'hydrogène.

Nous nous sommes proposés, dans la deuxième partie de notre travail, de reprendre cette réaction dans le but d'étudier les carbures liquides formés et leur structure au moyen des spectres Raman, et de fixer, par là, le mécanisme de leur formation.

Marche d'un expérience

Nous avons utilisé un mélange d'acétylène et d'hydrogène dont la composition était voisine de celle qui correspond à la réaction :

$$2\ H^2 + C^2H^2 \longrightarrow C^2H^6$$

Le courant gazeux purifié comme précédemment circule à raison de 375 cc/min. sur le nickel provenant de la réduction par l'hydrogène de trois grammes d'oxyde disposé en traînée dans un tube à catalyse de 30 cm de long et de 16 mm de diamètre.

La température a été choisie de telle façon que la réaction soit suffisamment rapide, sans cependant qu'il y ait incandescence du nickel : 150°C. Le débit a été choisi à la valeur élevée de 375 cc/min. pour entraîner rapidement les produits formés dans un condenseur refroidi à —78°C.

Pendant toute la durée de la réaction, on observe dans les tubes des fumées qui se condensent en gouttelettes jaunâtres sur les parois froides de l'appareil.

Les gaz non condensés sont analysés au moyen de l'appareil de microanalyse.

Les produits liquides condensés sont séparés en deux fractions :

1° les liquides très volatifs ($e° < 40°$) sont distillés sous vide dans une ampoule qui est immédiatement scellée ;

2° les liquides moyennement volatils et lourds sont versés dans un ballon et conservés à la glacière.

Le catalyseur qui, en fin d'expérience, est imprégné de carbures lourds, est épuisé à l'éther.

Nous avons limité à 8 heures environ la durée de nos expériences, car au bout de ce temps le rendement diminue et les liquides condensés deviennent plus colorés. Une expérience fournit environ 30 cc de carbures liquides. Nous avons recueilli 250 cc de carbures avant de commencer l'analyse systématique.

Composition des gaz non condensables

Les analyses de gaz faites à intervalles réguliers mettent en évidence un ralentissement progressif, mais peu rapide, de l'activité du catalyseur. Dans les gaz sortant de l'appareil, le pourcentage d'acétylène non utilisé croît. On observe corrélativement une augmentation du pourcentage d'éthylène aux dépens de celui de l'éthane ; cette augmentation est peu sensible.

Le tableau suivant donne la composition des gaz à des intervalles de temps réguliers :

	Au début	2 heures après	4 heures après	6 heures après
Acétylène.....	0	2	5	9
Ethylène.....	4	6	7	9
Ethane.....	69	62	58	54
Hydrogène.....	20	23	24	24
Résidu.....	7	6	6	4

Liquides très volatils

Ces carbures incolores et très mobiles sont stables, ils donnent un très léger précipité rouge avec le chlorure cuivreux ammoniacal dû à des traces d'acétylène dissous. Ils renferment une proportion importante de carbures éthyléniques. En effet, traités par une solution de

brome dans le sulfure de carbone, ils fournissent un mélange de dérivés bromés qui distillent entre 130°C et 165°C avec deux paliers très nets à 135° et 165°C, correspondant à la distillation du dibromopropène et du dibromobutène (P.M. déterminés par cryométrie dans le benzène).

Les carbures ont été distillés à la pression atmosphérique et les cinq fractions suivantes ont été recueillies séparément en vue de leur étude par spectrographie Raman.

N°	E° sous 760 mm		Volume
A	—40,	—20°	6 cc
B	—20,	— 5°	5 cc
C	— 5,	+ 5°	7 cc
D	+ 5,	+15°	7 cc
E	+15,	+27°	4 cc

Produits de volatilité moyenne

Ils sont aussi parfaitement incolores et doués d'une faible odeur due aux carbures éthylèniques qu'ils renferment. Le mélange brut présente un caractère non saturé très marqué comme en témoigne l'essai de bromuration décrit plus loin.

Nous avons recueilli les fractions suivantes :

N°	E° sous 760 mm	Volume	$D_n^{25°}$
I	27-32	3	
II	32-37	4	1,3745
III	37-50	6	1,3792
IV	50-55	4	1,3895
V	55-65	6	
VI	65-70	8	1,3932
VII	70-75	10	1,4009
VIII	75-78	8	1,4040
IX	78-82	4	1,4074
X	82-98	7	
XI	98-103	7	1,4144

Les cinq fractions II, IV, VI, VII, IX ont fait l'objet d'une étude spectrographique.

Le mélange de ces carbures est fortement altéré par l'acide sulfurique concentré et donne un liquide noirâtre dont il est difficile d'isoler un constituant pur.

Il ne donne aucune réaction avec l'anhydride maléique.

a) *Essai de bromuration*

Dans le but de séparer les carbures saturés des carbures éthylèniques, pour faire une étude spéciale des premiers, nous avons effectué une bromuration du mélange des onze fractions précédentes à la lumière diffuse par l'eau et le brome à 0°C.

Les 68 cc de carbures, représentant 57 gr, ont fixé 110 gr de brome.

Il y a lieu de noter la formation d'acide bromhydrique libre, car le lavage du produit brut par une solution de bicarbonate de soude a été accompagné d'une forte effervescence. La couche inférieure, constituée par le mélange des dérivés bromés et des carbures saturés, séchée sur carbonate de potasse, a été chauffée à 100°C pour chasser les carbures saturés. Ceux-ci ont été recueillis à basse température.

Au cours de ce chauffage, il y a eu un léger dégagement de gaz bromhydrique et le mélange a légèrement bruni.

b) *Etude des carbures saturés*

Nous avons recueilli 12 gr de carbures incolores.

Ils ont été traités par l'acide sulfurique concentré (5 min. d'agitation). Au cours de ce traitement, il s'est dégagé un peu de gaz bromhydrique et l'acide s'est légèrement teinté en jaune.

Les carbures, lavés et séchés sur carbonate de potasse, ont été séparés par distillation en cinq fractions. Chacune d'elles a fait l'objet d'un spectre Raman.

N°	E° sous 760 mm	Volume
1	25-40°	3 cc
2	40-55	2
3	55-70	3
4	70-80	3
5	80-95	2

c) *Etude des dérivés bromés*

Les dérivés bromés, débarrassés des carbures saturés, ont été fractionnés sous vide. Il y a lieu de noter, à partir de 80°C, un noircissement important du contenu du ballon, le dégagement d'acide bromhydrique et même de vapeurs de brome. Enfin, toutes les fractions sont devenues vertes dans l'espace de quelques heures et cette coloration a finalement tourné au bout de deux jours au brun plus ou moins foncé suivant les fractions.

N°	E° sous 10 mm	Volume	P.M.	E° sous 760 mm
B1	30-50	4 cc	204	135
B2	50-60	15	215	155
B3	60-70	15	224	160
B4	70-80	13	235	175
B5	80-90	10	238	185
B6	90-110	4	254	...

Il est resté dans le ballon deux à trois grammes de résidus noir. Les déterminations de masse moléculaire, par cryométrie dans le benzène, en accord avec le point d'ébullition des fractions montre que l'on a à faire à des mélanges de dérivés dibromés de carbures éthylèniques compris entre le propène et l'heptène. On voit que les carbures éthylèniques forment la majeure partie des fractions moyennement volatiles.

La présence de dérivés bromés instables à 100°C indique proba-

blement l'existence de dérivés polybromés. Mais il faut remarquer la quantité extrêmement faible de ceux-ci.

Produits lourds

Les carbures dont le point d'ébullition est supérieur à 100°C ont été fractionnés jusqu'à 180°C sous la pression atmosphérique. Un volume de 98 cc a été traité et a donné les résultats suivants :

N°	E° 760	Volume	$n_D^{25°}$	Gr. de Br fixés par 1 cc de carb.
XII	100-120	3 cc	1,4097	0,9
XIII	120-130	8	1,4102	0,85
XIV	130-140	16	1,4235	0,83
XV	140-150	7	1,4299	0,82
XVI	150-160	5	1,4322	0,82
XVII	160-170	5	1,4389	0,8
XVIII	170-180	4,5	1,4427	0,8

Les fractions XII, XIV et XX ont été étudiées au moyen des spectres Raman.

Le résidu de la distillation précédente (52 cc) a été distillé sous 3 mm. Nous avons recueilli les fractions suivantes :

N°	E° 760	Volume	$n_D^{25°}$	Gr. de Br fixés par cc de carb.
XIX	30-50	7	1,4429	0,75
XX	50-70	11	1,4502	0,7
XXI	70-90	11	1,4574	0,7
XXII	90-110	7	1,4659	0,68
XXIII	110-130	5	1,4724	0,65
XXIV	130-150	3,5	1,4790	0,6
XXV	150-170	4	1,4885	0,4
XXVI	Résidu	2,5		0,3

L'étude de ces carbures a été limitée à la recherche de la fonction éthylènique, 1 cc de carbures fixant le poids de brome indiqué dans la colonne (nous avons employé une solution de brome dans le sulfure de carbone).

Si l'on évalue le pourcentage de la fonction éthylènique calculé en octène contenu dans la fraction 110-130°C (l'octène bout à 122-123°) on trouve environ 40 %, ce qui fournit une indication générale de la composition.

On voit que le pourcentage de la fonction éthylènique dans les différentes fractions décroît légèrement à mesure que le point d'ébullition croît, mais qu'il n'y a pas de discontinuité.

Carbures lourds imprégnant le catalyseur

Lorsque l'on arrête la réaction, on trouve le catalyseur imprégné de carbures lourds, bruns et visqueux. Son activité n'est pas paralysée

pour cela, et la polymérisation hydrogènante se poursuit en donnant les mêmes produits qu'au commencement de la réaction. Il y a cependant davantage de produits colorés et la quantité de liquides condensés diminue.

Si l'on fait passer à ce moment-là de l'hydrogène seul sur le catalyseur, on constate qu'il se produit pendant quelque temps encore des vapeurs qui se condensent en un mélange de dérivés volatils.

Le nickel provenant de sept expériences, épuisé à l'éther, a fourni une solution brun foncé à fluorescence verte. Après élimination du solvant, le résidu a été fractionné dans le vide.

On a recueilli 2 cc de liquides jaunâtres passant entre 110°C et 210°C sous 3 mm qui présentent un léger caractère non saturé.

Le résidu, 12 cc, non distillable à 210° sous 3 mm, est une huile très épaisse, brun foncé, qui ne fixe pratiquement pas de brome.

Le catalyseur

Epuisé une première fois à l'éther, il a été épuisé une deuxième fois au benzène bouillant auquel il a cédé des traces seulement de carbures. L'épuisement a été poursuivi pendant 5 heures.

Le catalyseur se présente alors sous forme d'une poudre noire renfermant des grains brunâtres (cuprène ?) et du carbone. Chauffé, il brûle partiellement d'abord avec une flamme fuligineuse, ensuite comme de l'amadou.

CHAPITRE II

Étude spectrographique

A) Ultra-violet

Nous avons fait les spectres d'absorption U.V. des vapeurs des différentes fractions liquides, dans le but de les comparer à ceux que nous avions obtenus au cours de la première partie de notre travail, et d'examiner l'influence d'une quantité importante d'hydrogène sur la formation et la polymérisation des produits instables intermédiaires.

Les résultats suivants ont été relevés :

Liquides bouillant à	— 20°	Aucune absorption
	+ 5°	»
	+ 40°	Absorption continue
	+ 80°	Bandes du benzène et les trois bandes habituelles
	+ 100°	
	+ 140°	Absorption continue sans bandes

On remarque que l'on ne retrouve pas dans ces spectres les bandes fugitives correspondant aux carbures instables dont nous avions signalé la présence dans les expériences précédentes.

La coexistence des 3 bandes floues habituelles et de celles du benzène dans les 3 fractions où l'on trouve ce dernier, prouve que le carbure inconnu auquel elles appartiennent à un poids moléculaire voisin de celui du benzène. Ce carbure est détruit par l'acide sulfurique concentré.

B) Spectre raman

Les essais chimiques ont montré que les différentes fractions liquides étaient constituées presque exclusivement par des carbures aliphatiques.

L'étude de l'absorption U.V. a prouvé que les carbures benzéniques n'existaient qu'à l'état de traces.

L'effet Raman va nous permettre d'identifier les constituants principaux du mélange.

Pour qu'un spectre Raman de carbures linéaires soit net, il est nécessaire que la fraction étudiée ne renferme que deux ou trois constituants. Or, nous avons à faire à des mélanges complexes. La distillation fractionnée de faibles quantités de tels mélanges ne permet pas une séparation efficace. De plus, nous avons été constraints de faire des prises d'essais sur des intervalles de température d'ébullition allant jusqu'à 15° pour avoir une quantité suffisante de matière (2 cc).

Comme des carbures de constitutions voisines ont des raies principales très voisines, un mélange complexe donnera sur la plaque une bande plus ou moins large. Nous serons donc obligés d'utiliser, pour l'identification de nos carbures, les raies caractéristiques, mais peu intenses, situées dans des domaines nettement différents. Ce fait limite la sensibilité de la méthode et les résultats que nous donnerons concerneront les carbures formant la majeure partie des fractions étudiées sans que la possibilité d'autres constituants soit exclue.

Nous ne mentionnerons que ceux pour lesquels la concordance entre les fréquences données et les fréquences observées est satisfaisante pour 6 raies au moins. Dans le cas des carbures saturés, une ou deux bandes ne suffisent pas pour affirmer la présence d'un carbure.

Pour chaque spectre nous donnerons les fréquences des raies Raman observées et l'intensité respective de chaque raie, comptée de 1 à 10, et évaluée par simple examen visuel.

Comme il arrive souvent que les raies Raman se présentent sous forme de bandes plus ou moins larges s'étendant sur plusieurs fréquences Raman, nous indiquerons la valeur trouvée pour le milieu de la bande, et l'intensité sera suivie des lettres d ou dd, selon que la bande couvre 10 ou 20 fréquences.

Nous donnerons ensuite les fréquences des corps purs, données dans les tables de constantes, et en regard, les fréquences observées avec leurs intensités.

De plus, nous soulignerons les fréquences des raies qui se retrouvent à peu de chose près dans plusieurs carbures et qui ne permettent, en conséquence, aucune détermination précise.

Dans la région des fréquences supérieures à 2500 cm-1, on constate que toutes les substances rencontrées présentent des bandes intenses et assez proches les unes des autres. Aussi y voit-on une zone sombre présentant des maxima peu nets qu'il est difficile de repérer.

I) Étude des produits bruts

Ainsi que nous l'avons mentionné plus haut, nous avons étudié au spectrographe les fractions suivantes :

B	— 20, — 5°	IV	50, 55°	XII	120, 125
C	— 5, + 5°	VI	65, 70°	XVI	55, 65°/30mm
D	5, 15°	VII	70, 75°	XX	80, 90°/30mm
II	32, 37°	IX	78, 82°		

Les fréquences des raies Raman sont réunies dans les tableaux suivants :

B		C		D		II	
Fréquence	Intensité	Fréquence	Intensité	Frequence	Intensité	Fréquence	Intensité
380							
398		401	0,5 d	397	0,5		
433	2 d	438	1 d	438	1 d		
		508		811	1 d		
808		812	0.5 d	842	3 d		
840		843	1 d	856	1 d		
875	8 d	880	2 d	872	4 d		
924	6 d	922	1 d	1068	0,5 dd	1256	
999	1	1019		1300	1 dd	1309	
1068	0,5 d	1068	1 dd	1392	2 d	1387	
1117		1138?	1 dd	1424	2 d	1460	
1162				1650	6	1641	
1300	10 d	1300	10 dd	1669	5	1717	
1423	4 d	1392	2 d	1686	4	1733	
1656	1 dd	1424	4 d	2868			
2050		1650		2884			
2238		1670		2925			
2503		1686		2971			
2796	8 dd	2872		3014			
2882	3 d	2886		3073			
2931		2926					
3055	2						

IV		VI		VII		IX	
Fréquence	Intensité	Fréquence	Intensité	Fréquence	Intensité	Fréquence	Intensité
		324	0,5 d	330	0,5 d	331	0,5 d
402		391	»	397	»	400	»
448		448	»	448	»		
		488	»			471	»
495				494	»	490	»
		525	»	525	»	525	»
				556	»		
				580	»		
				613	»		
				617	»		
		703	1 d				
				749	2 d	749	2 d
769		772	0,5 d	772			
		820	2 d	822	2 d	822	1 d
896		892	4 d	896	4 d	895	2 d
		956	0,5 d			918	0,5 d
997		991	9 d	998	9 d	995	6 d
1041		1038	1 d	1046			
1077		1075					
		1104	2 d			1100	0,5 d
		1146	1 d	1149	1 d	1149	
1165		1171	1 d	1174	1 d	1171	0,5 d
		1198		1200	0,5 d		
1256		1258	3 d	1260	2 d	1260	2 d
		1297	7 d	1300	4 d	1300	4 d
1309						1339	3 d
1380		1387		1383		1383	2 d
		1408	1 d				
1460		1453	10 d	1454	10 d	1454	10 d
		1528	1 d	1531	0,5 d	1531	0,5 d
		1617	1 d				
1650		1642	8 d	1648	5 d	1647	5 d
				1666	5 d	1666	5 d
1717		1725					
1733				1733	5 d	1730	5 d
2504		2500	1 d	2502	0,5 d	2500	1 d
						2633	
						2733	
				2832		2832	
2876		2877					
		2915		2919		2917	
		2941		2949		2947	
		2966		2968		2967	
						3028	

XII			XVI			XX				
Fréquence	Intensité		Fréquence	Intensité		Fréquence	Intensité			
525	1	d								
793	1	d								
840			833	1	dd					
						872	1			
904	2	d	900	1	dd	901	3	dd		
973	1	d								
1014	3	d	1008	2	d	1008	3	d		
1039	1					1035	1	d		
1068	1	dd				1069	1	dd		
1110	1	d	1116	1	d	1117	1	dd		
			1168	1	d	1162	1	d		
						1175	1	d		
			1208	1	dd	1208	1	dd		
1262	1	dd	1253	1	dd					
1307	3	d	1308	3	d	1307	4	dd		
1386	?		1388	2	d	1387	3	dd		
1454	10	dd	1454	10	dd	1450	10	dd		
			1514	?						
			1616	0,5	d	1617	1	dd		
1666	6	dd	1666	6	dd	1650	6	dd		
			1841	?						
			2234	0,5	?					
2793			2792							
			2852			2851				
2876			2870			2876				
2911	6	dd	2913	6	dd	2904				
2936			2934			2935	6	dd		
2966			2961			2963				
						3165				

Nous identifions les carbures suivants :

Propane, Butane, Propène, Butène, nPentane, Méthyl^{3}pentène^2, Méthyl^{4}pentène^2, Hexène^2, Heptène^2, Octène^2, Benzène.

Chaque carbure se retrouve généralement dans deux ou trois fractions consécutives.

PROPANE				n BUTANE				PROPÈNE			
Donné		Observé		Donné		Observé		Donné		Observé	
371	1	375	1	428	5	433-38	1	432	3	433-38	2dd
867	8	875	8 d	789	2			920	6	924	6 d
1054	3	1066	0,5	833	8	840-43	1	1297	8	1300	8
1152	2			1058	4	1066-68	1	1415	4	1423-4	4 d
1278	1			1147	2			1648	10	1650-6	6 d
1452	6	1462	2 d	1300	2 d	1300	8d	2732	1		
2725	1			1451	7	1459-62	2	2857	1		
2873	12	2832	3 d	2705	2			2890	4	2882-86	
2903	3			2736	5			2924	10	2925-31	2d
2920	5			2862	10	2868		2990	1		
2945	6	2931	2 d	2878	15	2882-86	3	3010	6		
2967	5			2910	3			3085	0,5		
				2938	15	2931					
				2964	9						

BUTÈNE 1				n PENTANE				MÉTHYL 3 PENTÈNE 2			
Donné		Observé		Donné		Observé		Donné		Observé	
433	2	438	1	334	2			320	2		
850	4	642-43	1	400	6	397-402		345	2		
910	2			470	1			490	4	494	1
931	1	978	1	764	3			551	2		
1019	2			838	5	843	1	749	5	749	2
1068	1			862	4			825	1		
1249	2			900	2			925	1		
1293	5	1300	10 dd	1036	4			1071	4	1075	1
1416	3	1423-24	4 d	1073	5	1068		1117	2		
1450	2	1459-62	5 d	1138	3			1255	4	1260	2
1638	6 d	1662	6 d	1299	5	1300	10 d	1317	2		
2850	4 d			1408	6	1392-95		1350	4		
2874	4			1462	6	1459	5	1383	5	1383	2
2900	7			2722	2			1451	5	1454	3 dd
2938	7	2931		2852	3 d			1673	6	1673	5
2968	4	2971-73		2874	13	2870-72		2852	5		
3000	7			2905	8			2879	6		
3078	4			2936	10	2926		2920	6	2919	
				2963	8	2970-73		2966	5	2968	

MÉTHYL 4 PENTÈNE 2

Donné		Observé	
333	2		
484	4		
820	4	820-22	
905	2		
1043	2	1038	1
1103	4	1104	2
1256	2	1256	
1300	5	1297	7 d
1380	4	1383-87	2
1456	5	1454-60	10
1659	4	1658	9
1673	5	1667 ?	
2884	5	2877	
2920	4	2915	
2940	3	2941	4
2966	6	2966	3

HEXÈNE 2

Donné		Observé	
389	2	391	0,5
857	2	856	
892	2	892-96	4 d
1042	2	1041	1
1085	4		
1216	1		
1258	4	1258	3 d
1290	4		
1308	5	1297-309	7
1378	4	1380	5
1445	5	1450-53	10
1658	4	1658	9
1674	5		
2875	6	2877	
2920	6	2919	
2939	5	2941	3

HEPTÈNE 2

Donné		Observé
378	2	
395	4	397
707	3	
725	2	713
909	3	
940	2	
967	3	972
1056	4	1046 ?
1107	3	
1263	5	1260
1301	4	1300
1377	3	1383
1449	1	1450
1658	7	1658
2880	5	
2920	6	2919
2941	3	
2967	6	2968
3017	6	

OCTÈNE 2

Donné		Observé	
840	3 d	840	0,5
903	1	903	1
968	6	973	1
1032	2		
1037	2	1039	1
1067	7	1068	1
1110	6	1111	1
1195	2		
1254	4 dd	1262	1
1304	10	1307	3
1378	8	1386	3
1447	± 7 11	1454	10
1658	6	1666	6
1674	6		
2857	12	2856	5
2876	6	2876	
2900	14 d d	2911	
2940	13	2936	
2965	13	2966	
3015	6		

Nous n'avons pas étudié les carbures de point d'ébullition supérieures à 170°C, car ils sont fortement colorés en jaune, et de plus, les tables sont incomplètes dans cette région.

Mais, dès maintenant, les résultats sont suffisamment nets pour que l'on puisse en tirer des conclusions intéressantes.

II) Étude des carbures après traitement par le brome et l'acide sulfurique

Nous avons étudié au spectrographe les fractions suivantes :

1	Bouillant entre	25° et 40°
2	»	40° et 55°
3	»	55° et 70°
4	»	70° et 80°
5	»	80° et 95°

Les fréquences sont réunies dans le tableau suivant :

1		2		3		4		5	
Fréq.	Int.	Fréq.	Int.	Fréq.	Int.	Fréq.	Int.	Fréq.	Int.
		166							
		224							
		251							
		275							
		307						304	2 d
		345							
		374		375				377	
402	2d	408	5					402	0,5
436		435						432	
491		492							
		525		525					
		548							
769	2d	770	3d					772	
								788	
800	3d							803	
		820		822	1d	820	2d		
843	5d	846	3d			854		853	
874		872		872				876	
888				891	3d				
		897	3					900	2 d
962	1	958	0.5	958	0,5			939	
992	2	992	8	992	8	995	10	997	8
1036	2	1041	2d	1043	1 d	1046		1044	
1065									
1081	1	1081	2d			1094		1088	1
1115		1118	2 dd			1114			
		1152	3dd	1146	2 d	1150		1147	3 d
		1177	1dd			1180		1177	
						1204			
1300	3 d	1308	3dd	1308	2 d	1307	2d	1304	4 d
1364				1364	0 5d	1343			
1395									
1459	10d	1455	10d	1456	10 d	1460	10d	1455	10 d
								1594	
								1614	
		1731	0,5d						
		1900	0,5d						
2044	1d	2046	1d						
		2105	0,5 d						
2240	3d	2242	2 d						
		2468							
		2506							
				2500					
				2756		2757	8dd	2757	

Nous identifions les carbures suivants :

n-hexane, n-heptane, benzène (traces).

L'isopentane, pour lequel la concordance est peu nette, ne peut être retenu.

n-HEXANE				n-HEPTANE				BENZÈNE			
DONNÉ		OBSERVÉ		DONNÉ		OBSERVÉ		DONNÉ		OBSERVÉ	
168	1	166	1	207	1			607	8	617	
320	2			309	5			849	4	853	
360	3			395	2			992,5	15	997	
398	1			541	4			1176	4	1177	
728	0,5			774	1			1585	12	1593	
823	5 d	822		836)	5			3063	12	3071	
865	3			856)	3	853		3187	4		
897	6	891-97		900	4	900					
1006	1			1013	1						
1037	3	1041-43		1046	2						
1075	3 d	1081		1073	3	1081					
1134	1			1136	2						
1315	5			1242	1						
1446	4			1263	2						
				1303	6	1304-08					
				1439)	5						
				1449)	6						
1453	6										
2727	4			2720	3						
2853	10			2853	12						
2874	12			2874	12	2880					
2908	10			2902	12	2912					
2935	11	2944		2933	12						
2962	8			2962	9	2973					

Les carbures que nous avons identifiés sont ceux dont les spectres Raman ont été décrits. Mais nous avons rencontré, en outre, quelques bandes correspondant à d'autres carbures non définis.

TROISIÈME PARTIE

Interprétation des résultats et conclusion

Résumons les faits caractéristiques et généraux de l'action des métaux divisés sur l'acétylène, tels qu'ils ressortent des expériences effectuées au cours de notre travail.

I - RÉSUMÉ

A) Nickel divisé

1° *Acétylène à froid*

- — l'activité du nickel ne se manifeste pas sur l'acétylène pur ;
- — la présence d'hydrogène est nécessaire pour provoquer la réaction ;
- — cette réaction ne dure que tant que de l'hydrogène est présent ;
- — l'hydrogènation conduit à un mélange d'éthylène et d'éthane et est accompagnée de phénomènes de condensation ou de polymérisation ;
- — l'importance de la condensation décroît avec le temps de service du catalyseur. En aucun cas, elle n'intéresse un nombre de molécules supérieur au nombre de molécules d'hydrogène présent ;
- — avec peu d'hydrogène, l'activité du catalyseur diminue très vite ;
- — il se forme une faible quantité de carbures liquides comprenant :
  - — des carbures saturés,
  - — des carbures éthylèniques,
  - — du benzène,
  - — des produits fortement absorbants en U.V. dont certains rapidement polymérisables,
  - — des résines insolubles sur le nickel.

2° *Acétylène à chaud*

- — avec l'acétylène seul, on observe la condensation à partir de 150°C ;

— là encore l'activité du nickel diminue rapidement ;
— il se forme une petite quantité de liquides analogues à ceux obtenus à froid.

3° *Acétylène avec un excès d'hydrogène à* 150°C

— l'hydrogènation se poursuit régulièrement. Elle donne des produits gazeux renfermant de l'éthane et de l'éthylène ;
— il se produit une grande quantité d'hydrocarbures liquides (rendement 40 %) qui se rassemblent dans le condenseur, tandis qu'une faible quantité de carbures lourds n'est pas entraînée et enrobe le catalyseur dont l'activité, malgré cela, ne s'affaiblit que très lentement avec le temps ;
— le condensat est constitué par une série de carbures éthylèniques et saturés de point d'ébullition compris entre —40°C sous 760 mm et 170°C sous 3 mm, et d'une faible quantité d'huile lourde non distillable ;
— les fractions les plus abondantes ont des températures d'ébullition voisines de 0°, 70°, 130°, 190°C, et correspondent à des carbures à nombre pair d'atomes de carbone ;
— la proportion de la fonction éthylènique diminue quand le point d'ébullition des fractions augmente ;
— les spectres Raman montrent la formation de quantités prépondérantes de carbures linéaires normaux, saturés et éthyléniques (Δ 2.3) et de quelques carbures ramifiés, mais les ramifications sont formées exclusivement de radicaux méthyl. On n'a jamais trouvé de carbone tétrasubstitué.

Le benzène n'est présent qu'en quantités très faibles et doit être considéré comme un produit de réaction secondaire bien qu'on le rencontre dans toutes les réactions étudiées.

4° *Vinylacétylène*

— l'allure des phénomènes est la même, mais il faut noter l'absence de benzène dans les produits de condensation à froid ;
— l'identité se poursuit encore jusqu'à 250°C ;
— A partir de cette température, il se forme de petites quantités de benzène.

B - Cuivre

1° *Acétylène*

L'action du cuivre est, dans l'ensemble, très différente de celle du nickel. En effet, la condensation qui se produit à son contact, à des températures comprises entre 70°C et 300°C, se traduit principalement par la formation de cuprène.

En dessous de cette température, il n'y a pratiquement pas de réaction, à part une très faible hydrogènation :

— l'hydrogène ne modifie pas sensiblement le cours de la réaction ;
— l'activité du catalyseur croît (du moins pour des expériences de courte durée) avec le temps de l'expérience ;
— ce n'est que dans les produits condensés, dont le pourcentage est très faible, que l'on retrouve quelque analogie avec ceux que l'on obtient avec le nickel. Ils renferment :
  — du benzène ;
  — le carbure donnant les trois bandes d'absorption caractéristiques ;
  — des carbures rapidement polymérisables.

Il faut classer dans le chapitre cuivre l'action de l'acétylure cuivreux qui conduit à des résultats comparables et réagit sensiblement comme le cuivre en lequel il se transforme très rapidement. La seule différence réside dans la formation de nouveaux carbures instables.

2° *Vinylacétylène*

Il ne donne aucune réaction avant 250°C environ, et à cette température, il fournit du cuprène et une faible quantité de carbures verts (beaucoup plus que l'acétylène).

Bref, les réactions provoquées par le nickel d'une part, et par le cuivre d'autre part, sont nettement différentes. L'existence de produits de condensation secondaires identiques doit être considérée comme le résultat d'une polymérisation résultant de l'échange énergétique dû aux réactions principales. Ainsi s'explique la très petite quantité de substance liquide obtenue.

La formation de cuprène doit être considérée comme une réaction en chaîne dans laquelle le cuivre participe à la réaction sous forme d'un composé d'addition. Si l'on admet que les polymères successifs restent fixés au cuivre par l'extrémité où se fait la croissance, ce qui paraît logique puisque l'on ne rencontre de cuprène qu'au contact du cuivre et que ce dernier se trouve disséminé dans la masse, on voit que l'on ne pourra recueillir les produits légers de la condensation, puisqu'ils n'existeront pas à l'état libre.

II - Mécanisme de l'hydrogenation de l'acetylène en présence de nickel

Théorie de Sabatier

Sabatier admettait que lorsque la réaction se faisait avec incandescence du nickel, la formation d'hydrocarbures liquides était liée à la pyrogènation de l'acétylène.

L'incandescence qui se produit au contact du nickel provoque la mise en liberté de radicaux hydrocarbonés libres qui s'unissent entre eux pour donner les produits de pyrogènation identifiés par Berthelot lors de la polymérisation thermique pure.

Ces carbures essentiellement aromatiques sont hydrogènés sur le nickel qui n'a pas subi l'incandescence. Ainsi s'explique la formation des composés hydroaromatiques.

Cette hypothèse est valable pour les réactions qui ont lieu avec incandescence du catalyseur.

Lorsqu'il n'y avait pas incandescence, Sabatier admettait une réaction de condensation un peu analogue à celle qui conduisait au cuprène dans le cas du cuivre, mais sans en préciser le mécanisme.

Si cette théorie paraît satisfaisante dans le cas d'une réaction avec incandescence, elle est insuffisante pour donner une interprétation des phénomènes qui se produisent à basse température, là où l'on ne peut mettre en cause une polymérisation thermique, par exemple une condensation au sein d'un solvant à froid. Elle n'explique pas le rôle fondamental de l'hydrogène.

C'est donc à une interprétation qui tienne compte du fait capital que la condensation qui se produit entre deux molécules est liée à l'hydrogènation préalable de l'une d'elles que l'on doit avoir recours. En effet, nous avons vu dans la première partie de notre travail, que la condensation qui se produit à froid et qui accompagne l'hydrogènation intéresse au maximum un nombre de molécules d'acétylène égal au nombre de molécules d'hydrogène fixées.

Nous sommes donc amenés à envisager pour la production des carbures éthylèniques que l'on rencontre en quantités dominantes dans les fractions légères, une rupture des longues chaînes saturées qui se développent au contact du nickel, tout en restant fixées à celui-ci par l'extrémité où se produit la croissance. Nous supposons qu'il se forme un composé d'addition avec le nickel, composé dont la formation est liée au caractère non saturé des carbures acétylèniques, car le métal est disséminé en fin de réaction dans des résines et du carbone, ce qui est un argument intéressant pour expliquer l'accroissement de la chaine, sans mise en liberté des premiers maillons formés.

Toutefois, cette manière de voir ne doit être considérée que comme un schéma qui permet de rendre compte, d'une façon satisfaisante, des faits observés.

Discussion des résultats

Nous allons, en quelques lignes, examiner les conséquences qui découlent de cette hypothèse et montrer dans quelle mesure elle rend compte des phénomènes observés.

La formation des longues chaînes saturées peut s'expliquer de la façon suivante :

Une molécule d'acétylène subit l'hydrogènation. L'énergie libérée

dans cette réaction (36 Cal.) sert à activer une molécule voisine d'acétylène qui se condense immédiatement avec la molécule d'éthylène formée. La molécule résultante possède une liaison acétylènique. Elle va s'hydrogèner à son tour, activant une nouvelle molécule d'acétylène, et le processus va se continuer en donnant une longue chaîne saturée.

L'on peut admettre aussi qu'une molécule d'acétylène s'hydrogène en activant la chaîne précédente. La condensation aura lieu de la même manière. Les schémas ci-dessous renferment les diverses combinaisons découlant de ce mécanisme.

1/ $HC\equiv CH + H^2 + HC\equiv CH \longrightarrow CH^2=CH^2 + H-C\equiv CH$

$CH^2=CH^2 + H-C\equiv CH \longrightarrow CH^3-CH^2-C\equiv CH$

2a)

$$CH^3-CH^2-C\equiv CH + H^2 + HC\equiv CH \longrightarrow CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-C\equiv CH \text{ etc.}$$

$$\text{ou} \longrightarrow CH^3-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH$$

par hydrogènation de la chaîne ou bien

2b) $CH^2=CH^2 + H-C\equiv C-CH^2-CH^3$

$$\longrightarrow CH^3-CH^2-C\equiv C-CH^2-CH^3$$

par hydrogènation de l'acétylène.

Une suite de réactions analogues au schéma 2a) conduira à la formation de chaînes linéaires qui seront soit normales, soit ramifiées, mais les ramifications seront uniquement constituées par des méthyl. On voit que l'on ne pourra avoir :

— ni de dérivés diméthylés sur le même carbone : $-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-$

— ni de dérivés diméthylés en position 1.3 $-C-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-$

Par contre l'on pourra avoir des chaînes polyméthylées du type :

$-C-C-C-C-$ (CH³ sur chaque C) ou $-C-C-C-C-$ (CH³ sur le 2e et le 4e C)

ou une combinaison des deux

Le schéma 2b) peut conduire à la combinaison suivante :

$$CH^3-CH^2-C\equiv C-CH^2-CH^3 \longrightarrow CH^3-CH^2-CH=CH-CH^2-CH^3$$

lequel donne, avec la molécule d'acétylène activée voisine, le carbure :

$$CH^3-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle C\equiv CH}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH^3$$

C'est la seule réaction possible, en effet,

$$CH^3-CH^2-C\equiv C-CH^2-CH^3$$

ne peut être activé puisqu'il ne possède pas d'hydrogène sur les carbones triplement liés.

En appliquant le même raisonnement de proche en proche, on voit

que l'on ne peut avoir comme substituants que des groupements CH^3 ou C^2H^5, qu'il ne peut exister de carbone tétrasubstitué, qu'il ne peut y avoir de carbure disubstitué 1.3, et nous avons pu vérifier expérimentalement la présence des carbures théoriquement prévus.

Si la proportion d'hydrogène est suffisamment importante, il peut arriver qu'une chaîne s'hydrogène totalement et se détache du nickel. Ainsi s'expliquent les maxima très nets observés pour les carbures à nombre pair d'atomes de carbone.

Le mécanisme d'accroissement étant admis, quels vont être les carbures susceptibles de prendre naissance à partir de ces chaînes.

Considérons les énergies nécessaires à la rupture des chaînes hydrocarbonées, données par Sachanen et Tilicheyev (56) pour les carbures saturés :

Premier tableau

C^6H^{14}	$\rightleftharpoons$	C^3H^8	+ C^3H^6	— 32 Cal.
$C^{10}H^{22}$		C^5H^{10}	+ C^5H^{12}	— 29
$C^{12}H^{26}$		C^6H^{12}	+ C^6H^{14}	— 22
$C^{20}H^{42}$		$C^{10}H^{20}$	+ $C^{10}H^{22}$	— 12

Deuxième tableau

C^6H^{14}	C^6H^{12}	+ H^2	— 32 Cal.
C^6H^{14}	C^5H^{10}	+ CH^4	— 24
C^6H^{14}	C^4H^{10}	+ C^2H^4	— 41
$C^{12}H^{26}$	$C^{11}H^{22}$	+ CH^4	— 24
$C^{12}H^{26}$	$C^{10}H^{22}$	+ C^2H^4	— 32

Troisième tableau

$C^{12}H^{24}$	2 C^2H^4	— 41 Cal.
$C^{10}H^{20}$	2 C^5H^{10}	— 30
C^4H^8	2 C^6H^{12}	— 45

Les tableaux 1) et 2) montrent que la rupture nécessite d'autant moins d'énergie que la chaîne carbonée est plus longue et qu'elle aura lieu de préférence en son milieu.

Le tableau 3) montre qu'à condensation égale en carbone, une chaîne saturée se scindera avec plus de facilité qu'une chaîne non saturée.

Considérons maintenant les énergies nécessaires à la rupture des liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène données par Cherton (55).

C≡C	187 Cal.
C—C	116 Cal.
≡C—H	121 Cal.
—C(H)—	103 Cal.

La liaison ≡C—H se scindera avec beaucoup plus de facilité que la liaison —C≡C—, ce qui est en accord avec les résultats observés sur l'acétylène lors du chauffage de ce gaz pur au contact du nickel.

Sur les corps intermédiaires auront lieu les réactions qui nécessiteront le moins d'énergie. L'hydrogènation et la polymérisation se font toutes deux avec dégagement de chaleur, mais la chaleur étant la dernière forme de la dégradation de l'énergie, il n'est pas interdit de supposer que l'énergie libérée initialement soit sous une forme beaucoup plus active, et que c'est sous cette forme qu'elle provoque, d'une part, les condensations, d'autre part, la rupture des molécules longues.

Si l'on fait intervenir la chaleur seule, une température de 400° à 600°C est nécessaire (Cracking).

Les carbures éthylèniques qui forment la majorité des liquides condensés sont des carbures (Δ 2.3) : hexène^2, méthyl^{3}pentène^2, méthyl^{4}pentène^2, heptène^2, octène^2.

Effectivement, le cracking des paraffines fournit surtout des carbures (Δ 2.3). L'isopentène^1 s'isomérise de façon irréversible en isopentène^2 sous l'action de la chaleur.

Les carbures saturés qui accompagnent les carbures éthylèniques se forment par hydrogènation de ces derniers selon la réaction habituelle de Sabatier.

Tous les carbures que le spectre Raman nous a permis d'identifier et qui forment la majeure partie des liquides ont une structure conforme aux types de réaction indiqués : propane, propène, butane, butène, nPentane, Méthyl^{3}pentène^2, Méthyl^{4}pentène^2, nHexane, Hexène^2, nHeptane, Heptène^2, Octène^2.

Le fait que l'on n'ait pu mettre en évidence les premiers polymères linéaires de l'acétylène découle logiquement des hypothèses précédentes.

La seule condition qui pourrait amener la polymérisation de deux molécules d'acétylène en une molécule de vinylacétylène serait qu'elles se trouvent au voisinage immédiat d'une molécule s'hydrogènant pour qu'elle puisse profiter des échanges énergétiques. Mais l'on voit que par là-même, il y a une très grande probabilité pour que cette molécule qui possède, nous l'avons vu, une réactivité très voisine de celle de l'acétylène, participe à son tour à une réaction de condensation avec hydrogènation, analogue à celle qui a fourni l'énergie nécessaire au déclenchement de sa formation ou à une polymérisation plus poussée. Si l'hydrogène est employé en excès, les liquides sont stables et ne se transforment pas avec le temps. Si l'hydrogène est en défaut, le spectre d'absorption décèle des traces de carbures légers instables qui ont échappé à la condensation. Dans ce cas, l'on assiste à une polymérisation de ces carbures dans les pores mêmes du nickel, ce qui permet d'expliquer l'affaiblissement rapide de l'activité de ce dernier. Le nickel se trouve enrobé dans des polymères de degré élevé qui,

en raison de leur inertie chimique, ne sont plus susceptibles d'être hydrogénés par la suite, même en présence d'un excès d'hydrogène.

En résumé, l'étude de la réaction des métaux divisés nickel et cuivre sur l'acétylène et sur le premier terme de sa polymérisation linéaire, le vinylacétylène, nous a montré que l'on a à faire à une polymérisation qui revêt cependant un caractère différent de celles qui ont pour origine la chaleur, l'effluve, la lumière, et les catalyseurs au chlorure cuivreux.

Nous avons montré que la polymérisation a pour origine énergétique les réactions principales qui sont pour le nickel une hydrogénation, et pour le cuivre, la formation des termes intermédiaires de vie très courte conduisant au cuprène.

Nous avons déterminé la nature des hydrocarbures liquides obtenus dans la réaction de Sabatier, proposé et discuté un mécanisme expliquant leur formation.

BIBLIOGRAPHIE

1 Berthelot (Synthèse). — *Ann. Chim. Phys.* (3), 67, 52-70 (1863).
2 Moissan. — *C.R. Ac. Sc.* 115, 1051-3 (1892).
3 Moissan. — *C.R. Ac. Sc.* 118, 501-5 (1894).
3 Moissan. — *C.R. Ac. Sc.* 11, 1002-7 (1894).
4 Berthelot. — *Ann. Chim. Phys.* 123, 207-16 (1862).
4 Berthelot. — *C.R. Ac. Sc.* 54, 640-4 (1862).
6 Berthelot. — *C.R. Ac. Sc.* 63, 479-84 (1866).
6 Berthelot. — 5 *Ac. Sc.* 63, 479-84 (1866).
7 Berthelot. — B1 (2), 6, 268-82 (1866).
8 Berthelot. — *Ann. Chim. Phys.* 9, 445-69 (1866).
9 Berthelot. — *Ann. Chim. Phys.* 12, 52-81 (1867).
10 R. Meyer. — B. 45, 1609, 33 (1912).
11 R. Meyer et Tanzen. — B. 46, 3183-99 (1913).
12 R. Meyer et Fricke. — B. 47, 2765-74 (1914).
13 R. Meyer et W. Meyer. — B. 51, 1571-87 (1918).
14 R. Meyer et Taeger. — B. 53, 1261-5 (1920).
15 Berthelot. — *Ann. Chim. Phys.* 10, 66 (1877).
15 Berthelot. — *Ann. Chim. Phys.* 24, 136 (1891).
15 Berthelot. — *C.R. Ac. Sc.* 126, 567 (1898).
16 de Wilde. — B. 7, 357 (1874).
17 Thénard. — *C.R. Ac. Sc.* 78, 219 (1874).
18 Losanitsch. — B. 40, 4659 (1907).
18 Losanitsch. — *Monatsheffe fur Chem.* 29, 754 (1908).
19 Zovitschitsch. — B. 29, 5-15 (1908).
20 Kaufmann. — *Ann. Chim. Phys.* 417, 34-59 (1918).
21 Roemer. — *Ann. Chim. Phys.* 233, 182-5 (1886).
22 Bone et Wilson. — *Proc. Chem. Soc.* 197, 155-6, (1898).
22 Bone et Wilson. — *Chem. Zent.* (1), 19 (1899).
23 Reinicke. — *Z. Angw. Chem.* 41, 1144-6 (1928).
24 D. Berthelot et Gaudechon. — *C.R. Ac. Sc.* 150, 1169-72 (1910).
24 D. Berthelot et Gaudechon. — *C.R. Ac. Sc.* 155, 207-10 (1912).
24 D. Berthelot et Gaudechon. — *Rev. Gén. Sci.* 22, 330 (1911).
25 Mund et Koch. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 34, 125-6, 241-55 (1925).
26 Mund et Koch. — *J. Phys. Chim.*, 30, 289-93 (1926).
27 Moens et Juliard. — *Bull. Sci. Ac. Roy. Belg.*, 13, 201-5 (1927).

28 Coolidge. — *Science*, 62, 441-2 (1925).
29 Mc. Lennan, Perrin, Treton. — *Proc. Roy, Soc. London*, 125A, 246-62 (1929).
30 Marschall. — *Private Communication Quoted by Egloff.*
31 Sabatier et Senderens. — *Bl.* (3), 21, 530-1 (1899).
32 Erdmann et Köthner. — *Z. Anorg. Chem.*, 18, 48-58 (1898).
33 Alexander. — *B.*, 32, 2381-4 (1899).
34 Kaufmann et Schneider. — *B.*, 55 B, 267-82 (1922).
35 Kaufmann et Monhaupt. — *B.*, 56B, 2533-6 (1923).
36 Schlapfer et Stadler. — *Helv. Chem. Acta*, 9, 185-9 (1926).
37 Gooch et Baldwin. — *Am. J. Sci.*, (8), 354-58 (1899).
38 Mignonac et Saint-Aunay. — *C.R. Ac. Sc.*, 188, 959-61 (1929).
39 E-I du Pont de Nemours et Cie. — *Brit. Patt.*, 384-654 (1932).
40 Nieuwland du Pont de Nemours. — *U.S.P.*, 1, 811-959 (1931).
41 Nieuwland Calcoot et Downing et Carter. — *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 4197 (1931).
42 Mignonac et Ditz. — *C.R. Ac. Sc.*, 199, 367-9 (1934).
43 Mignonac et Ciquier. — *Thèse Université Toulouse* (1944).
44 Mignonac et Mlle Monteil. — *Communication privée* (1946).
45 Kemula et Mrazek. — *Z. Phys. Chem.*, 23B, 358-69 (1933).
45 Kemula et Mrazek. — *C.A.*, 29, 1115 (1935).
45 Kemula et Mrazek. — *C.A.*, 30, 1645 (1936).
46 Sabatier et Senderens. — *C.R.*, 128, 1173-76 (1899).
47 Sabatier et Senderens. — *C.R.*, 130, 250-2, 1559-61 (1900).
48 Sabatier et Senderens. — *C.R.*, 131, 187-90, 267-70 (1900).
49 Sabatier et Senderens. — *C.R.*, 134, 1185-8 (1902).
50 Sabatier et Senderens. — *Bl.*, 25, 678-84 (1901).
51 Sabatier et Senderens. — *Ann. Chim. Phys.*, 8, 4, 439-52 (1905).
52 Moissan et Moureu. — *C.R.*, 128, 1173-76 (1899).
53 Blacet et Leighton. — *Ind. Chem.*, 3, 266 (1931).
53 Blacet et Leighton. — *Ind. Chem.*, 6, 334 (1934).
53 Blacet et Leighton. — *Ind. Chem.*, 5, 272 (1933).
53 Blacet et Leighton. — *Ind. Chem.*, 9, 45 (1937).
54 Calhoun. — *Canad. J. Research*, 815, 208-23 (1937).
55 R. Cherton. — *Bull. Soc. Sci. Liège*, 11, 605 (1941).
55 R. Cherton. — *Bull. Soc Sci Liège*, 3, 203 (1942).
31 Sabatier et Senderens. — *Ann. Chim. Phys.*, 84, 439-52 (1905).
56 Sachanen et Tilicheyev. - *Chem. and Technicology of cracking* (1929).
57 Sauerwein. — *U.S.P.*, 1860-64, 4 (1932).
57 Sauerwein. — *C.A.*, 26, 3807 (1933).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉE

La turbine à gaz

VU ET APPROUVÉ :

Toulouse, le 15 octobre 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

G. DUPOUY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Toulouse, le 16 décembre 1947.

Le Recteur,
Président du Conseil d'Université,

Paul DOTTIN.

ALBI
IMPRIMERIE COOPÉRATIVE DU SUD-OUEST
58, rue Séré-de-Rivières, 58